

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA  
E DE MATERIAIS (PPGE3M)

**ESTUDO DA MORFOLOGIA, TAMANHO, DISTRIBUIÇÃO E PRECIPITAÇÃO  
SOBRE ÓXIDOS DE INCLUSÕES DE SULFETOS DE MANGANÊS EM  
AÇOS RESSULFURADOS SAE 1141 ACALMADOS AO ALUMÍNIO**

ALEXSANDRO BOBSIN

Dissertação para obtenção do título de mestre em Engenharia

Porto Alegre

2019

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA  
E DE MATERIAIS (PPGE3M)

**ESTUDO DA MORFOLOGIA, TAMANHO, DISTRIBUIÇÃO E PRECIPITAÇÃO  
SOBRE ÓXIDOS DE INCLUSÕES DE SULFETOS DE MANGANÊS EM  
AÇOS RESSULFURADOS SAE 1141 ACALMADOS AO ALUMÍNIO**

ALEXSANDRO BOBSIN

Engenheiro Metalúrgico

Esta dissertação foi realizada no Centro de Tecnologia na Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa.

Porto Alegre

2019

### CIP - Catalogação na Publicação

Bobsin, Aleksandro  
ESTUDO DA MORFOLOGIA, TAMANHO, DISTRIBUIÇÃO E  
PRECIPITAÇÃO SOBRE ÓXIDOS DE INCLUSÕES DE SULFETOS DE  
MANGANÊS EM AÇOS RESSULFURADOS SAE 1141 ACALMADOS AO  
ALUMÍNIO / Aleksandro Bobsin. -- 2019.  
156 f.  
Orientador: Wagner Viana Bielefeldt.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

1. Inclusões não metálicas . 2. Sulfetos de  
manganês . 3. Óxidos nucleantes. 4. Aços  
ressulfurados. I. Viana Bielefeldt, Wagner, orient.  
II. Título.

ALEXSANDRO BOBSIN

**ESTUDO DA MORFOLOGIA, TAMANHO, DISTRIBUIÇÃO E PRECIPITAÇÃO  
SOBRE ÓXIDOS DE INCLUSÕES DE SULFETOS DE MANGANÊS EM  
AÇOS RESSULFURADOS SAE 1141 ACALMADOS AO ALUMÍNIO**

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

**Banca examinadora:**

Prof. Dr. Eng. Carlos Alberto Mendes Moraes – UNISINOS

Dra. Eng. Magda Galant François – UFRGS

Dr. Eng. Julio Aníbal Morales Pereira – UFRGS

Prof. Dr. Afonso Reguly

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho aos meus pais, Marco e Lucia e aos meus irmãos, Marcelo e Michelle.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por permitir que conseguisse completar mais esta etapa na minha vida acadêmica.

À minha família, por todo o incentivo e apoio para eu seguir adiante em minha formação.

Ao Laboratório de Siderurgia (LaSid) pela oportunidade, infraestrutura e auxílio essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eng. Wagner Viana Bielefeldt pela amizade, estímulo e orientação. Ao Prof. Dr. Ing Antônio C. Faria Vilela por todas as sugestões.

Aos colegas Júlio, Vinicius, Pedro e Rodolfo da equipe do LaSid pela parceria, ajuda e colaboração para elaboração deste trabalho.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul por todo material, instalações e principalmente pelo qualificado corpo Docente.

Ao povo brasileiro, que pelo seu esforço e impostos, permitiu que concluísse mais uma especialização através de uma universidade pública e gratuita.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	8
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	15
RESUMO.....	16
ABSTRACT .....	17
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	20
3. REVISÃO DA LITERATURA .....	21
3.1 Morfologia dos sulfetos de manganês.....	21
3.2 Influência do espaçamento dendrítico no tamanho da inclusão de MnS .....	27
3.3 Termodinâmica e cinética de formação dos sulfetos de manganês.....	30
3.3.1 Termodinâmica de formação dos sulfetos de manganês.....	31
3.3.2 Termodinâmica de formação dos sulfetos de manganês sobre óxidos .....	32
3.3.3 Cinética e microsegregação de formação dos sulfetos de manganês .....	35
3.4 Formação dos sulfetos de manganês .....	40
3.4.1 Formação de sulfetos tipo II.....	43
3.4.2 Formação de outros tipos de sulfetos .....	46
3.5 Influência do enxofre e outros elementos de liga nos sulfetos de manganês.....	48
3.5.1 Modelo para cálculo do diâmetro médio das inclusões de sulfetos.....	52
3.5.2 Influência dos elementos de liga nos sulfetos de manganês.....	53
3.6 Variáveis dos processos industriais para formação dos sulfetos de manganês .....	58
3.6.1 Sulfetos de manganês no banho metálico.....	58
3.6.2 Influência do processo de solidificação nos sulfetos de manganês .....	60
3.6.3 Influência da estrutura do lingote na formação dos sulfetos de manganês ..	65
3.6.4 Comportamento dos sulfetos de manganês na deformação a quente .....	76
3.6.5 Efeito do tratamento térmico nas inclusões de sulfetos de manganês.....	83
3.7 Influência da metalurgia da panela nos sulfetos de manganês.....	86
3.7.1 Desoxidação utilizando Manganês e Titânio.....	87
3.7.2 Desoxidação utilizando Silício e Alumínio.....	90
3.7.3 Desoxidação utilizando Magnésio e Alumínio.....	92
3.7.4 Influência da escória na modificação de óxidos e precipitação dos MnS ...	94
3.8 Influência dos óxidos na distribuição dos sulfetos de manganês .....	97

3.8.1	Mecanismo de precipitação de sulfeto de manganês nos óxidos.....	97
3.8.2	Diâmetro das inclusões de MnS variando-se taxa de óxidos .....	100
3.8.3	Efeito do teor de enxofre na precipitação do MnS em óxidos complexos.....	101
3.8.4	Influência do cálcio na modificação da alumina .....	106
3.8.5	Influência do cálcio e da basicidade na modificação da alumina.....	111
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	114
4.1	Preparação de amostras .....	119
4.2	Análise de MEV/EDS .....	120
4.3	Avaliação das inclusões por software de análise de imagens .....	120
4.4	Impressão de Baumann .....	123
4.5	Cálculos termodinâmicos .....	124
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	126
5.0	Morfologia das inclusões de sulfetos de manganês.....	126
5.1	Tamanho e distribuição das inclusões dos sulfetos de manganês .....	129
5.2	Óxidos como sítios nucleantes de sulfetos de manganês .....	140
5.3	Análise termodinâmica dos MnS na solidificação do aço resulfurado.....	145
6.	CONCLUSÕES .....	151
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	153
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	154

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sulfeto de manganês monotético (a) MO, (b) MEV.....	22
Figura 2 - Sulfeto de manganês eutético (a) MO, (b) MEV .....	22
Figura 3 - Sulfeto de manganês eutético irregular (a) MO, (b) MEV. ....	23
Figura 4 - Sulfeto de manganês esférico (a) MO, (b) MEV. ....	23
Figura 5 - Sulfeto de manganês dendrítico (a) MO, (b) MEV. ....	24
Figura 6 - Sulfeto de manganês esférico (a) MO, (b) MEV. ....	24
Figura 7 - Sulfeto de manganês irregular. ....	25
Figura 8 - Sulfeto de manganês tipo haste (a1 e c1) e tipo placa (b1). Sulfeto de manganês sobre óxido como concha (a1 e c1) e como emenda (b1). ....	26
Figura 9 - Agrupamento das dendritas em estado estacionário de solidificação.....	28
Figura 10 - Poliedro de 14 faces. Modelo da S.U.C.....	29
Figura 11 - Pilhas de poliedros simulando dendrita (abaixo) e S.E.N (acima). ....	29
Figura 12 - Variação do teor de Mn e S em função da fração de solidificação (%). ....	30
Figura 13 - Diagrama de fases Fe /MnS. Energia livre de Gibbs por fração sólida (abaixo)..	31
Figura 14 - (a) Fe-MnS diagrama pseudo-binário, (b) região do retângulo de (a) magnificada. ....	32
Figura 15 - (a) Morfologia no interior da inclusão AMS-MnS, (b) Análise química por EDS na região A, (c) Análise química por EDS na região B (d) Análise química por EDS na região C.....	33
Figura 16 - Temperaturas de formação do líquido rico em SiO <sub>2</sub> e camada intermediária em inclusão AMS-MnS. Curvas isotérmicas do sistema ternário Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MnO-SiO <sub>2</sub> .....	34
Figura 17 - Produto de solubilidade do MnS variando com a fração sólida. ....	37
Figura 18 - Raio crítico de nucleação do MnS x Temperatura(°C). ....	38
Figura 19 - Curvas PTT de precipitação do MnS na austenita.....	39
Figura 20 - (a) Inclusões de MnS por MEV (20 m), (b) Análise química da seta.....	39
Figura 21 - Distribuição de tamanhos dos precipitados MnS em diferentes zonas. ....	40
Figura 22 - Diagrama esquemático da precipitação de MnS na solidificação.....	41
Figura 23 - Relação entre partículas de MnS tipo placa e os parâmetros de rede da austenita e ferrita.....	42
Figura 24 - (a) Finos precipitados de MnS no contorno de grão, (b) Parâmetro de difração. ..	43
Figura 25 - (a) Finos precipitados de MnS no contorno de grão, (b) Parâmetro de difração. ..	43
Figura 26 - Inclusões de sulfeto ao redor da frente de solidificação Sol. / Liq. depois do resfriamento. ....	44
Figura 27 - Inclusões de MnS em diferentes taxas de resfriamento. ....	46

Figura 28 - (a) Microestrutura original. A região escura é o espaço interdendrítico. (b) Mapa de isoconcentração de fósforo no espaço interdendrítico.....	47
Figura 29 - (a) N° sulfetos tipo II e teor de enxofre, (b) N° de sulfetos tipo I, III e X e teor de enxofre (c) Relação fração de sulfetos e teor de enxofre.....	49
Figura 30 - Variação da precipitação e cristalização em função da variação do teor de S.....	50
Figura 31 - Temperatura de precipitação em função da variação do teor de S. ....	50
Figura 32 - Efeito do enxofre no tamanho da inclusão do MnS.....	51
Figura 33 - Efeito das PDAS e do teor enxofre no tamanho das inclusões de MnS. ....	52
Figura 34 - Influência dos elementos de liga na formação dos sulfetos da amostra (a).....	54
Figura 35 - Diagrama esquemático mostrando relação entre supersaturação e taxa de crescimento resultando em diferentes morfologias .....	55
Figura 36 - Influência dos elementos de liga na formação dos sulfetos da amostra (b).....	55
Figura 37 - Variação do produto de solubilidade de acordo com a fração sólida. ....	57
Figura 38 - (a) MnS em aço sem tratamento com pulsos elétricos, (b) Análise de EDS, (c) Superfície de aço tratado com pulsos elétricos, (d) Matriz de aço tratado com pulsos elétricos.....	59
Figura 39 - Distribuição das linhas de corrente elétrica no metal líquido contendo inclusões na (a) matriz (b) próximo a superfície. ....	60
Figura 40 - (a) N° sulfetos tipo II e taxa de resfriamento, (b) N° de sulfetos tipo I, II e X e taxa de resfriamento, (c) Relação fração de sulfetos e taxa de resfriamento.....	61
Figura 41 – (a) Taxa de resfriamento e Als x tamanho do MnS, (b) Taxa de resfriamento e Als de x N° de MnS. ....	62
Figura 42 – Morfologia MnS tipo I globular monotético com núcleos de Fe (eletrólise): (a) Mapeamento por EDS do MnS (b) e (c) MEV mostrando cavidades nas inclusões. ....	63
Figura 43 - (a) N° sulfetos tipo II e temperatura de resfriamento, (b) N° de sulfetos tipo I, II e X e temperatura de resfriamento, (c) Relação fração de sulfetos e temperatura de resfriamento. ....	64
Figura 44 - (a) Mudança da fração de fase por Temperatura, (b) Microsegregação de soluto interdendrítica x temperatura na solidificação do aço de UV75. ....	65
Figura 45 - Lingote mostrando as zonas coquilhada, colunar, mista (CET) e equiaxial de solidificação.....	66
Figura 46 - Macroestrutura de corte transversal de 1/4 do lingote.....	67
Figura 47 - Microestrutura na região coquilhada, colunar, mista e equiaxial. ....	68
Figura 48 - Mapa de contorno de 1/4 do lingote de aço U75 V: (a) tempo de solidificação (b) Distribuição de PDAS medidos (c) Distribuição de tamanhos dos MnS.....	69
Figura 49 - Morfologia e distribuição das inclusões em três dimensões por raio-x nas quatro zonas do lingote .....	70
Figura 50 - Comparação entre diâmetro equivalente medido e diâmetro médio calculado da inclusão de MnS em diferentes regiões do corte transversal do lingote.....	71

Figura 51 - Morfologia de MnS em 2-D e 3-D nas zonas do lingote de aço U75V .....	73
Figura 52 - Morfologia dos sulfetos de manganês no lingote em duas dimensões via MEV. .	74
Figura 53 - Figura (a) região coquilada e colunar (b) MnS globular e fusiforme; (c) zona de transição, MnS sobre óxidos e MnS tipo placa; (d) região equiaxial, MnS tipo placa e haste.	75
Figura 54 - Variação esquemática da morfologia dos MnS no lingote. ....	76
Figura 55 - (a) Análise por MEV de inclusões do aço CO-22 antes da deformação; análise química via EDSX (b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (seta 1); (c) MnS (seta 2), (c) Análise por MEV de inclusões do aço CO-22 depois da deformação; análise química via EDSX (d) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (seta 1); (3) MnS (seta 2).....	77
Figura 56 - (a) Análise por MEV de inclusões do aço CO-66 antes da deformação; análise química via EDSX (b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (seta 1); (c) MnS (seta 2).....	78
Figura 57 - (a) Análise por MEV de inclusões do aço CO-66 depois da deformação; análise química via EDSX (b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (seta 1); (c) MnS (seta 2), (e) MnS (seta 1), (f) MnS (seta 2)...	78
Figura 58 - Variação da redução de área pelo teor de enxofre em nas temperaturas de reaquecimento.....	79
Figura 59 - (a) Imagem MEV de seção transversal do pescoço em TS-90 a 1250 °C, após ensaio de tração, (b) Imagem MEV de seção transversal do pescoço em TS-90 a 1000 °C, após ensaio de tração Setas indicam vazios.....	80
Figura 60 - Locais das amostras no trilho: a1 (topo), b1 (alma) e c1 (patilha), assim como, as superfícies 1, 2 e 3.....	81
Figura 61- Morfologia dos MnS em nas três direções do trilho por MO em a1, b1 e c1.....	82
Figura 62 - Resumo esquemático da morfologia de MnS no trilho em a1, b1 e c1. ....	83
Figura 63 - Inclusão de MnS: (a) Divisão tipo A, (b) Divisão tipo B, (c) Divisão MnS (1463 K).....	84
Figura 64 - Densidade de MnS por tempo de imersão. ....	86
Figura 65 - Inclusões primárias de aços resfriados em água (a) MSWQ (b) MST3WQ. Inclusões secundárias de aços resfriados no forno (c) MSFC (d) MST3FC .....	88
Figura 66 - Densidade de inclusões por tamanho.....	89
Figura 67 - w (T[O]) no distribuidor e em diferentes partes do lingote. ....	91
Figura 68 - Imagens de MEV e análise química via EDS de diversos óxidos nas 3 amostras.	93
Figura 69 - Análise de inclusões não metálicas por MEV e EDS. . ....	95
Figura 70 - Relação MnS precipitado pela variação do S para diferentes óxidos.....	98
Figura 71 - Número de MnS por área formados pela variação do teor de S na desoxidação por Mn-Ti. ....	99
Figura 72 - Número de MnS por área formados pela variação do teor de S para desoxidação por Al.....	99
Figura 73 - (a) Diâmetro médio pelo teor de S variando-se o número de sítios (N), (b) Diâmetro médio variando-se a taxa de precipitação.....	100
Figura 74 - Imagens metalográficas das inclusões contendo MnS e análise por EDS. (a)	

MnS e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> encapsulado e orientado com MnS ; (b) MA encapsulado com MnS; (c) MA encapsulado com MnS e TiN; (d) inclusões de CMA encapsulado com MnS; (e) um pouco de MnS combinado com TiN; (f) um pouco de CaS precipitado no CMA. ....	101
Figura 75 - Efeito do enxofre na proporção de precipitação e espessura do MnS nas inclusões MA e CMA. ....	102
Figura 76 - Diagrama ternário CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mostrando inclusão de CMA encapsuladas por MnS nas amostras 1 <sup>#</sup> , 2 <sup>#</sup> e 3 <sup>#</sup> (FactSage6.4 a 1835 K).....	103
Figura 77 - Morfologia em três dimensões de MnS sobre óxidos (b, e, h) e nitretos (c, f, i). 104	
Figura 78 - Morfologia das inclusões esféricas retiradas da amostra por solução eletrolítica. 105	
Figura 79 - (a) Morfologia por MEV de inclusões AMS-MnS (b) Análise química EDS em A. ....	105
Figura 80 - Sequência para modificação do em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em CA. ....	107
Figura 81 - Evolução da composição das inclusões durante tratamento com Ca.....	107
Figura 82 - Mapeamento de elementos da inclusão Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a): 1 minuto após adição de Ca-Si, (b) 30 minutos após adição de Ca-Si.....	108
Figura 83 - Janela líquida para aço SAE 8620 a 1 813 K (1 540 °C) Mg = 0 ppm.....	109
Figura 84 - Janela líquida para aço SAE 8620 a 1 813 K (1 540 °C) Mg = 2 ppm.....	110
Figura 85 - Diagramas ternários Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -CaO (a) amostra 1#, (b) amostra 2#, amostra 3# .....	112
Figura 86 - Representação do processo de produção de aços especiais via aciaria elétrica... 116	
Figura 87- (a) Local do tarugo de retirada de amostras (maior incidência de MnS, de acordo com literatura). (b) Dimensões das amostras analisadas no MEV/EDS.....	118
Figura 88 - Micrografia original antes do tratamento de imagem.....	120
Figura 89 - Micrografia da figura 88 em tons de preto e branco (binarizada). ....	121
Figura 90 - Figura mostrando as elipses que contornam as inclusões da micrografia original da figura 88.....	122
Figura 91 - (a) Tela principal do software FactSage 7.1, (b) Banco de dados escolhidos para simulação. ....	124
Figura 92 - Imagem por MEV das inclusões de sulfetos de manganês: (a) Angular sobre óxido - amostra A1 (1/2 R) meio raio. (b) Irregular - amostra A2 (1/2 R) de meio raio (aumento 500X).....	125
Figura 93 - Imagem por MEV das inclusões de sulfetos de manganês: (a) Angulares - amostra A3 (1/2 R) meio raio, (b) Eutético - amostra A4 (1/2 R) de meio raio (aumento 500X).....	126
Figura 94 - Imagem por MEV das inclusões de sulfetos de manganês: (a) Tipo placa - amostra A1 (N) núcleo, (b) Eutético tipo II - amostra A2 (N) núcleo (aumento 500X). ....	127
Figura 95 - Imagem por MEV das inclusões de sulfetos de manganês: (a) Eutético irregular - amostra A3, (N) núcleo, (b) Eutético tipo II - amostra A4 (N) núcleo (aumento 500X).....	128
Figura 96- Impressões de Baumann da amostra A2 (1/2 R) e A2 (N) à esquerda. Na direita	

encontra-se a amostra A4 (1/2 R) e A4 (N).....	129
Figura 97- Micrografia da amostra A1 (1/2 R) por MEV. ....	130
Figura 98 - Imagem binarizada da micrografia da figura 97. Corrida A1 (1/2 R). ....	130
Figura 99 - Micrografia da amostra A1 (N) por MEV. ....	131
Figura 100 - Imagem binarizada da micrografia da figura 99. Corrida A1 (N). ....	131
Figura 101 - Micrografia da amostra A2 (1/2 R) por MEV. ....	132
Figura 102 - Imagem binarizada da micrografia da figura 101. Corrida A2 (1/2 R). ....	132
Figura 103 - Micrografia da amostra A2 (N) por MEV. ....	133
Figura 104 - Imagem binarizada da micrografia da figura 103. Corrida A2 (N). ....	133
Figura 105 - Micrografia da amostra A3 (1/2 R) por MEV. ....	134
Figura 106 - Imagem binarizada da micrografia da figura 105. Corrida A3 (1/2 R). ....	134
Figura 107 - Micrografia da amostra A3 (N) por MEV. ....	135
Figura 108 - Imagem binarizada da micrografia da figura 107. Corrida A3 (N). ....	135
Figura 109 - Micrografia da amostra A4 (1/2 R) por MEV. ....	136
Figura 110 - Imagem binarizada da micrografia da figura 109. Corrida A4 (1/2 R). ....	136
Figura 111 - Micrografia da amostra A4 (N) por MEV. ....	137
Figura 112 - Imagem binarizada da micrografia da figura 111. Corrida A4 (N). ....	137
Figura 113 - Imagem mostra a inclusão de sulfeto com óxido à direita. O espectro resultante da análise química pontual por EDS no ponto 1 assinalado na imagem. ....	140
Figura 114 - Imagem mostra a inclusão de sulfeto com óxido à direita. O espectro resultante da análise química pontual por EDS no ponto 2 assinalado na imagem.....	140
Figura 115 - Mapeamento de raio-x realizado sobre a inclusão de sulfeto da figura 114. A região vermelha e azul corresponde ao Mn e o S respectivamente.....	141
Figura 116 - Imagem mostra a inclusão de sulfeto com óxido à direita. O espectro resultante da análise química pontual por EDS no ponto 1 assinalado na imagem. ....	142
Figura 117 - Mapeamento de raio-x realizado sobre a inclusão de sulfeto da figura 116.....	143
Figura 118 - Imagem mostra a inclusão de sulfeto com óxido à direita. O espectro resultante da análise química pontual por EDS no ponto 1 assinalado na imagem.....	144
Figura 119 - Mapeamento de raio-x realizado sobre a inclusão de sulfeto da figura 118.....	144
Figura 120 - Temperatura x massa de sulfetos de manganês formada para as corridas A1, A2, A3 e A4.....	145
Figura 121 - MnS formado (g/gramas de aço) x Teor de enxofre (% massa). ....	147
Figura 122 - MnS formado (g/gramas de aço) x Relação Mn/S.....	148
Figura 123 - Diagramas ternários dos sistemas CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -MnO .....	149
Figura 124 - Diagrama ternário do sistema CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> a T=1420 °C, 1 atm.....	150

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química da amostra. ....	33
Tabela 2 - Composição química das amostras de laboratório. ....	49
Tabela 3 - Composição química das amostras, tipo de resfriamento e teor Als.....	62
Tabela 4 - Composição química aço 7UV5.....	67
Tabela 5 - Diâmetro equivalente e proporção de distribuição de inclusões de MnS no lingote.	70
Tabela 6 - Composição química das diferentes espécies.....	87
Tabela 7 - Composição química do aço estudado (% massa).....	90
Tabela 8 - Composição química das amostras 1, 2 e 3.....	93
Tabela 9 - Composição final da escória de refino, % em massa e temperatura em K.....	94
Tabela 10 - Distribuição percentual de inclusões encontradas nas amostras. ....	96
Tabela 11 - Diâmetro médio e máximo contendo inclusões MnS em $\mu\text{m}$ . ....	97
Tabela 12 - Faixa de composição química típica do aço AISI SAE 1141 (% massa).....	115
Tabela 13 - Composição química no distribuidor de cada corrida do aço (% massa).....	117
Tabela 14 - Resultados dos dados da amostra A1 .....	131
Tabela 15 - Resultados dos dados da amostra A2. ....	133
Tabela 16 - Resultados dos dados da amostra A3. ....	135
Tabela 17 - Resultados dos dados da amostra A4. ....	137
Tabela 18 - Resultados médios dos dados das amostras A1, A2, A3 e A4. ....	138
Tabela 19 - Composição química da inclusão da figura 113.....	140
Tabela 20 - Composição química da inclusão da figura 114.....	140
Tabela 21 - Composição química da inclusão da figura 116.....	142
Tabela 22 - Composição química da inclusão da figura 118 .....	144

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>EDS</b>	Energy Dispersive Spectrometer
<b>FEA</b>	Forno Elétrico a Arco
<b>FP</b>	Forno-Panela
<b>LaSid</b>	Laboratório de Siderurgia
<b>LC</b>	Lingotamento contínuo
<b>ppm</b>	Partes Por Milhão
<b>S.U.C</b>	Célula Unitária de Solidificação
<b>S.E.N</b>	Rede Enriquecida de Sóluto
<b>PDAS</b>	Espaço do Braço Dendrítico Primário
<b>VD</b>	Vacuum Degassing
<b>VOD</b>	Vacuum Oxygen Decarburization
<b>UFRGS</b>	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>(S)</b>	Teor de enxofre na escória
<b>[S]</b>	Teor final de enxofre no aço
<b>[S<sub>0</sub>]</b>	Teor inicial de enxofre no aço
<b>μm</b>	Unidade de medida em micrômetros
<b>Al</b>	Alumínio
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Alumina
<b>Ar</b>	Argônio
<b>C</b>	Carbono
<b>°C</b>	Unidade de temperatura em Celsius
<b>CMA</b>	Inclusão sistema CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>CaO</b>	Óxido de cálcio
<b>CaSi</b>	Liga cálcio-silício
<b>Cr</b>	Cromo
<b>Cu</b>	Cobre
<b><i>f</i></b>	Fração de sólidos
<b>K</b>	Unidade de temperatura em Kelvin
<b>kV</b>	Unidade de tensão em quilovolts
<b>keV</b>	Unidade de medida de energia em quilo-elétron-volt
<b>MA</b>	Espinélio
<b>MgO</b>	Óxido de Magnésio
<b>MnO</b>	Óxido de Manganês
<b>MnS</b>	Sulfeto(s) de Manganês
<b>N</b>	Nitrogênio
<b>O</b>	Oxigênio
<b>λ<sub>1</sub></b>	Espaço dendrítico primário
<b>λ<sub>2</sub></b>	Espaço dendrítico secundário
<b>T</b>	Temperatura
<b>T<sub>L</sub></b>	Temperatura liquidus
<b>T<sub>S</sub></b>	Temperatura solidus
<b>Ti</b>	Titânio

## RESUMO

Aços resulfurados possuem diversas aplicações na indústria devido às propriedades mecânicas, sua boa usinabilidade e tenacidade média na elaboração de peças metálicas. Assim, os teores de manganês e enxofre são mais elevados para atender estas propriedades, pois a formação de sulfetos de manganês previne a formação de FeS, controla o crescimento do grão e facilita a usinagem, aumentando a vida útil das ferramentas de corte. Entretanto, estas inclusões prejudicam a qualidade dos aços em geral, provocando problemas como redução na ductibilidade e na tenacidade, podendo ainda nuclear trincas durante a conformação. Devido a problemas de acabamentos superficiais pelo alinhamento de sulfetos de manganês em chapas laminadas a quente, este trabalho foi elaborado para analisar fatores de morfologia, tamanho e distribuição destas inclusões, assim como, a precipitação destas sobre óxidos. O objetivo é entender a formação do MnS e a influência destes fatores no lingote. Para isso, foram retiradas quatro amostras de tarugos da aciaria na região de meio raio e núcleo. Os métodos de análise utilizados foram: microscopia eletrônica de varredura com EDS, mapeamento químico, contagem através de análise de imagens. Também foram realizadas análises termodinâmicas computacionais para previsão da temperatura de precipitação, quantidade de MnS formado e a variação desta quantidade pelo teor de enxofre. Os resultados mostraram que as morfologias mais encontradas foram sulfetos de manganês do tipo angular e irregular na região de meio raio e do tipo eutético no núcleo. O tamanho das inclusões diminuiu em direção ao núcleo, partindo de um diâmetro  $13,37 \mu\text{m}$  para  $12,88 \mu\text{m}$ , enquanto se esperava um aumento do tamanho. A quantidade ao contrário, aumentou nestas mesmas regiões, passando de  $73/\text{mm}^2$  para  $130/\text{mm}^2$ , isto pode explicar a redução no tamanho médio dos MnS. Quanto à precipitação sobre óxidos, os mais encontrados foram do sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , principalmente alumina. A Análise termodinâmica mostrou que os MnS começam a precipitar a uma temperatura de  $1420 \text{ }^\circ\text{C}$  e que o aumento do teor de enxofre aumentou a quantidade de MnS formado nas quatro corridas analisadas, concordando com a revisão da literatura.

**Palavras chaves:** Inclusões não metálicas, sulfetos de manganês e óxidos nucleantes.

## ABSTRACT

Resulfurized steels have several applications in the industry due to their mechanical properties, good machinability and medium toughness in the production of metal parts. Thus, manganese and sulfur contents are higher to meet these properties, as manganese sulfide formation prevents FeS formation, controls grain growth and facilitates machining, extending the life of cutting tools. However, these inclusions affect the quality of steels in general; causing problems such as reduced ductility, toughness and may even crack during hot rolled. In order to prevent surface finish problems due to the alignment of manganese sulphides in hot rolled sheets, this work was designed to analyze factors like the morphology, size and distribution of these inclusions, as well as their precipitation on oxides. The goal is to understand the formation of MnS and the presentation of these factors in the ingot. For this, four samples were taken from the steelworks billets in the region of half radius and nucleus. The analysis methods used were: scanning electron microscopy with EDS, chemical mapping, counting through image analysis. Computational thermodynamic analyzes were also performed to predict precipitation temperature, amount of MnS formed and the variation of this amount by sulfur content. The results showed that the most found morphologies were angular and irregular manganese sulphides in the half radius region and the eutectic nucleus type. The size of the inclusions decreased towards the nucleus, from a diameter of 13.37  $\mu\text{m}$  to 12.88  $\mu\text{m}$ , while an increase in size was expected. The amount in contrast increased in these same regions, from 73/mm<sup>2</sup> to 130/mm<sup>2</sup>, this may explain the reduction in the average size of MnS. As for precipitation over oxides, the most found were from the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system, mainly alumina. Thermodynamic analysis showed that MnS begins to precipitate at a temperature of 1420 °C and that increasing sulfur content increased the amount of MnS formed in the four runs analyzed, in agreement with the literature review.

Keywords: Nonmetallic inclusions, manganese sulfides and nucleating oxides.

## 1. INTRODUÇÃO

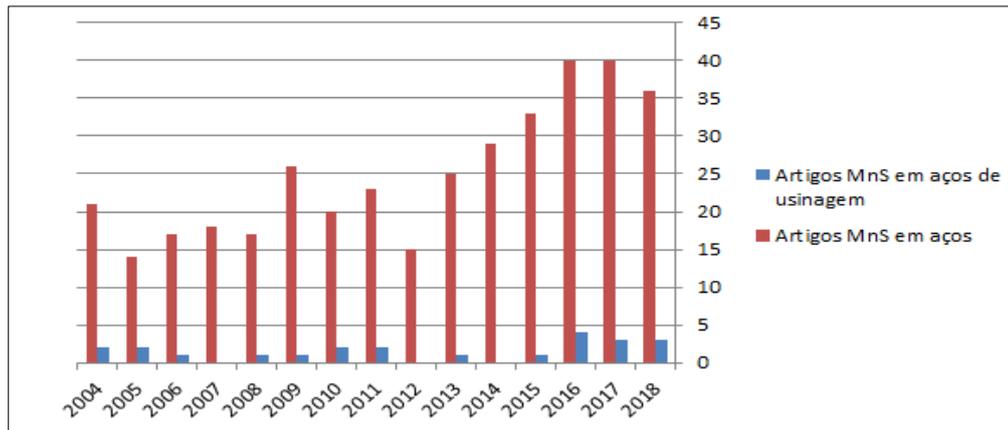
Os aços de usinagem fácil ou aços resulfurados são muito utilizados na indústria metal mecânica para a produção de peças metálicas de tamanho médio e com boa resistência mecânica. Para que sejam atendidos os níveis de produtividade e qualidade exigidos a nível global, esta indústria tem desenvolvido seus processos na área de usinagem, afim de que reduzam seus custos com perda de material (cavaco), aumento de vida útil de ferramentas e diminua as paradas de manutenção preventiva e corretiva. Por isso, esta classe de aço é produzida objetivando alcançar o máximo desempenho em operações de usinagem. Especialmente se destacam os aços de corte fácil baixo carbono que respondem pelo maior volume consumido dentro desta classe (LUIZ, 2007).

A usinabilidade deste material vai depender muito da adição de enxofre para a formação dos sulfetos de manganês, pois estas inclusões facilitam a quebra do cavaco, aumentando desta forma, a vida útil da ferramenta de corte e velocidade de produção das peças. Porém, existe uma grande faixa de propriedades mecânicas e de usinagem neste material, mesmo que esteja dentro das especificações (PIMENTEL, 2006). Um dos fatores que influência nesta variabilidade das propriedades mecânicas nos aços é a morfologia, tamanho e distribuição dos sulfetos de manganês, pois esta inclusão cristaliza e precipita no espaço interdendrítico ao final da solidificação, devido à microsegregação do enxofre e do manganês (SEN LUO *et al.*, 2017). Além do mais, devido à laminação a quente, os MnS se tornam alongados e pode ocorrer o alinhamento destes; tornando-se agentes nucleantes para trinca, reduzindo a ductibilidade e a tenacidade dos aços (KEN-ICHI IMAMOTO *et al.*, 2011). Durante a produção do aço é possível tentar controlar a formação destas inclusões através dos ajustes de processos como: ajustes na composição química do aço líquido, o uso de escórias de refino, além de controle da temperatura, e principalmente, do teor de enxofre e manganês. Assim, estas variáveis citadas acima são fundamentais para o entendimento da morfologia, tamanho e distribuição dos MnS. Desta forma, Carlo Mapelli *et al.* (2001) aborda em seu trabalho um estudo da formação destas inclusões, baseadas em modelos das reações de equilíbrio, usando dados e diferentes taxas de aquecimento durante vários estágios do processo secundário de refino, analisando a morfologia e composição dos sulfetos de manganês. Além disso, outras inclusões como óxidos e nitretos podem servir de substrato para precipitação de sulfetos de manganês, estes podendo cobri-los parcialmente ou completamente (PENG-JUN CHEN *et al.*, 2017). Estas inclusões, principalmente os óxidos, podem ter seu crescimento suprimido, ajudando na dispersão dos MnS e ajudar a formação de

uma microestrutura ferrítica que aumenta as propriedades mecânicas (SEN LUO *et al.*, 2017).

Um levantamento da bibliometria de artigos acadêmicos, utilizou como tema a presença de sulfetos de manganês em diversas classes de aços, que tem aumentado nos últimos 15 anos, sendo que o mesmo ocorre para aços de usinagem fácil. Porém, constata-se que o último tema representa em média menos de 10% dos artigos publicados, de acordo com o gráfico 1.

Gráfico 1 - Número de artigos publicados sobre MnS em aços por ano (2004-2018)



Fonte: SCOPUS. Base de dados da Elsevier

Por isso, elaborou-se este trabalho dedicado ao estudo de formação dos sulfetos de manganês e seu comportamento desde a metalurgia da panela, passando pelo processo de solidificação no lingotamento contínuo até o processo de laminação a quente. O objetivo é estudar a morfologia, distribuição e tamanho dos sulfetos de manganês nas diferentes etapas de produção dos aços. Todos estes aspectos são influenciados pelos parâmetros de solidificação, espaçamento dendrítico, elementos de liga e a presença de outras inclusões. Controlando essas variáveis, podem-se obter inclusões de MnS com características mais globular e dispersa, ideal para boas propriedades mecânicas (D. LODER *et al.*, 2017). Isto representa uma melhoria apreciável na produtividade nestes processos e uma melhor qualidade final do produto. Por último, foi utilizada uma análise termodinâmica por simulação computacional, pois nos últimos anos, esta tem sido uma ferramenta muito utilizada na tomada de decisões em processos industriais referentes aos processos de metalurgia da panela (BIELEFELDT e VILELA 2011). O intuito foi analisar a relação desta revisão bibliográfica com a análise termodinâmica computacional, usando como dados de entrada as composições químicas das corridas do aço estudado neste trabalho.

Portanto, este estudo buscou demonstrar as possíveis variáveis que influenciam na formação das inclusões de MnS, de forma a discutir através da parte experimental, a relação com a teoria apresentada.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal estudar a morfologia, tamanho e distribuição de sulfetos de manganês em aço resulfurado SAE 1141, além de aprofundar o mecanismo de formação destas inclusões sobre óxidos. Assim, de forma mais específica, os objetivos deste trabalho são:

- Avaliar a variação de morfologia e tamanho dos sulfetos de manganês encontradas na região de meio raio e núcleo de amostras de lingotamento contínuo;
- Avaliar a caracterização química das inclusões a partir de óxidos como sítios nucleantes;
- Avaliar a temperatura de precipitação e a quantidade de MnS formado, através de análise computacional;
- Avaliar a quantidade de MnS formado pela variação de enxofre, através da análise computacional.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão da literatura foi aprofundada no estudo da forma, tamanho médio e distribuição dos sulfetos de manganês em diversas classes de aços e nos resulfurados, além de analisar o mecanismo de precipitação destes sobre óxidos. Assim, este trabalho foi organizado primeiramente abordando a influência dos aspectos microestruturais e termodinâmicos associados à formação dos sulfetos de manganês, para posteriormente, entender como as variáveis do processo produtivo na aciaria interferem também nos comportamentos destas inclusões. Por último, foi investigado a formação dos óxidos e como estes estão associados como núcleos de sulfetos de manganês.

#### 3.1 Morfologia dos sulfetos de manganês

O estudo da morfologia das inclusões de sulfetos de manganês é importante para propriedades físicas e mecânicas do aço, como ductibilidade, resistência ao impacto, condutividade, entre outras. A sua forma está associada a variáveis como, o espaço interdendrítico, teor de enxofre; parâmetros de solidificação e elementos de liga. Pretende-se neste capítulo apresentar as morfologias mais encontradas na literatura.

A fim de prever a forma destas inclusões, um trabalho realizado por Oikawa *et al.* (1995) baseou-se no critério de Sims e Dahle (1939) que classificava os sulfetos em: globular (tipo-I), haste (Rod-like tipo-II) e angular (tipo-III). À medida que elementos de liga são adicionados, tais como, alumínio, carbono e silício; estas morfologias podem mudar como será apresentado no item 3.5.2.

Para poder determinar o formato dos sulfetos de manganês (MnS), foi realizado um experimento que pode ser visto em maior detalhe no artigo de Oikawa *et al.* (1995). Utilizando um cadinho de óxido de magnésio, elementos de liga Fe, Mn, FeS, Al, Ti, C e Si foram aquecidos até a fusão com diferentes composições em um forno de indução com atmosfera de argônio. Somente nas amostras que havia TiN utilizou-se atmosfera de N<sub>2</sub>. Depois da fusão, manteve-se a temperatura a 1600 °C, seguido de resfriamento. As amostras foram analisadas e mostradas em microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Foram formados dois tipos de ligas (percentuais em peso de Mn e S):

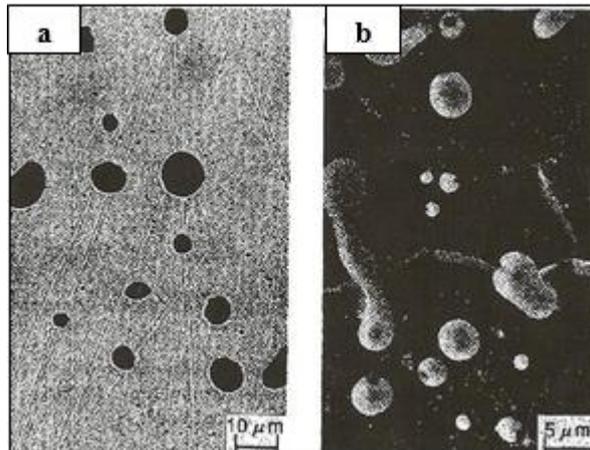
- 1) Fe-1% Mn-0,3% S em massa (formação de MnS em fase secundária de solidificação)
- 2) Fe-2,5% Mn-(1,0-1,7)% S em massa (formação MnS em fase primária de solidificação)

Deste modo, as diferentes morfologias encontradas nas amostras são descritas a seguir.

### Sulfeto de manganês monotético

Este tipo de inclusão em formato de gota que pode ser visto na figura 1, por microscopia óptica e varredura, tem média de 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio, correspondendo ao tipo-I globular da morfologia de Sims. Como será discutido no item 3.3.1 adiante, a formação deste tipo de inclusão provém de uma reação metaestável monotética ( $L1 \rightarrow \text{Fe (s)} + L2$ )

Figura 1 - Sulfeto de manganês monotético (a) MO, (b) MEV.

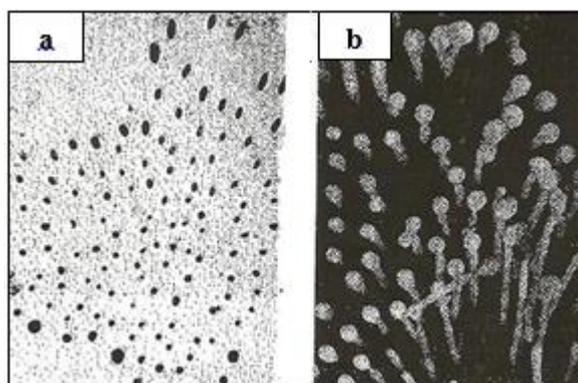


Fonte: Adaptado de OIKAWA *et al.*, 1995

### Sulfeto de manganês eutético

As micrografias de um MnS eutético, também denominados como rod-like ou colônias, são mostradas na figura 2. Este tipo de inclusão corresponde ao tipo-II da classificação de Sims e pode ser resultante de uma reação eutética ( $L1 \rightarrow \text{Fe (s)} + \text{MnS (s)}$ ). De acordo com Oikawa *et al.* (1995) podem ser formadas, a partir de inclusões monotética, pelo coalescimento de MnS tipo I nos últimos estágios da reação eutética como na figura 2(b).

Figura 2 - Sulfeto de manganês eutético (a) MO, (b) MEV

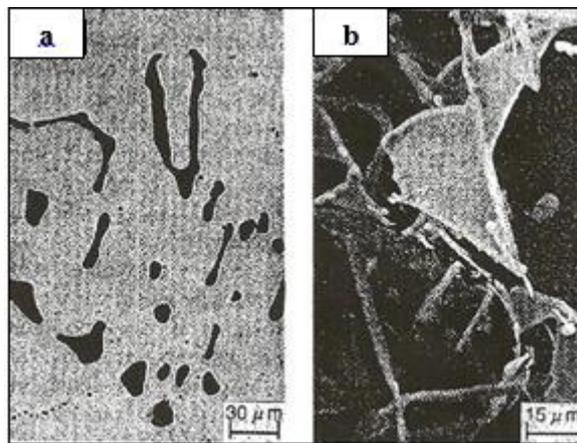


Fonte: Adaptado de OIKAWA *et al.*, 1995

### Sulfeto de manganês irregular eutético

A morfologia do MnS irregular eutético é mostrada na figura 3. Este tipo de inclusão apresenta estruturas complexas, compostas de braços ligados em placas que crescem em direções características. Sua formação vai depender da quantidade adicionada dos elementos de liga que será visto no subitem 3.5.2. De acordo com Oikawa (1995) esta morfologia inicia pelo MnS monotético, passando ao eutético e tornando-se irregular pelos teores de C e Si.

Figura 3 - Sulfeto de manganês eutético irregular (a) MO, (b) MEV.

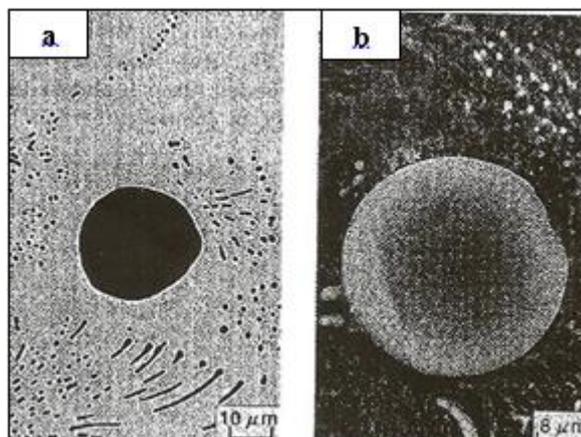


Fonte: Adaptado de OIKAWA *et al.*, 1995

### Sulfeto de manganês esférico

Estes sulfetos têm forma esférica com diâmetros maiores que o tipo I, entre 20-50  $\mu\text{m}$ . Sua morfologia pode ser observada na figura 4.

Figura 4 - Sulfeto de manganês esférico (a) MO, (b) MEV.

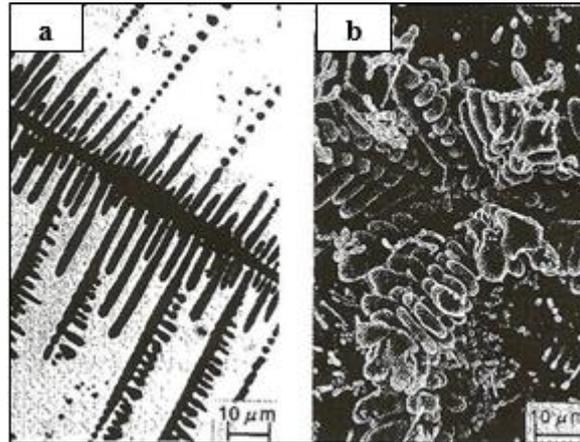


Fonte: Adaptado de OIKAWA *et al.*, 1995

### Sulfeto de manganês dendrítico

Esta forma de inclusão parece ser formada na cristalização primária, em líquidos supersaturados. Alguns autores a consideram como sendo do tipo-II dendrítico (figura 5) como poderá ser observado no item 3.4.2.

Figura 5 - Sulfeto de manganês dendrítico (a) MO, (b) MEV.

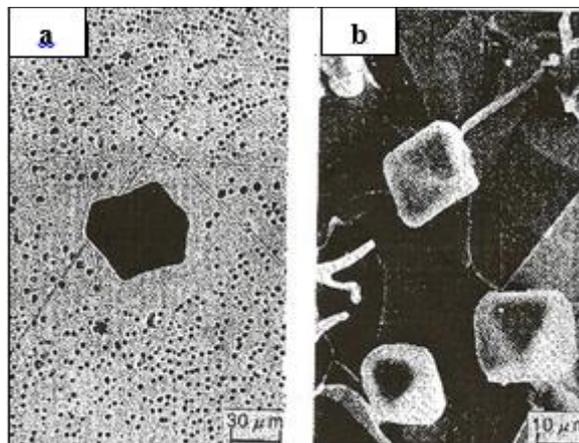


Fonte: Adaptado de OIKAWA *et al.*, 1995

### Sulfeto de manganês angular

Este tipo de sulfeto mostra-se de forma octaedra ou tetraedra como ilustra a figura 6, correspondendo à morfologia do tipo-III de Sims. Forma-se também na cristalização primária com pequenos graus de supersaturação.

Figura 6 - Sulfeto de manganês esférico (a) MO, (b) MEV.

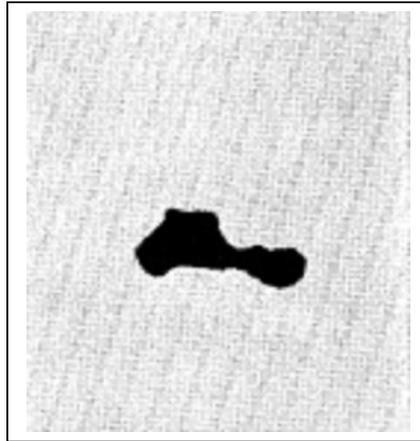


Fonte: Adaptado de OIKAWA *et al.*, 1995

### **Sulfeto de manganês irregular**

Trata-se de uma variação da morfologia do sulfeto do tipo angular (ITO *et al.*, 1981). Segundo os autores, o sulfeto do tipo angular tem tendência de formação na austenita e a perda de sua regularidade pode estar associada pela transformação da austenita em ferrita alfa, formando assim o sulfeto irregular, de acordo com a figura 7.

Figura 7 - Sulfeto de manganês irregular.

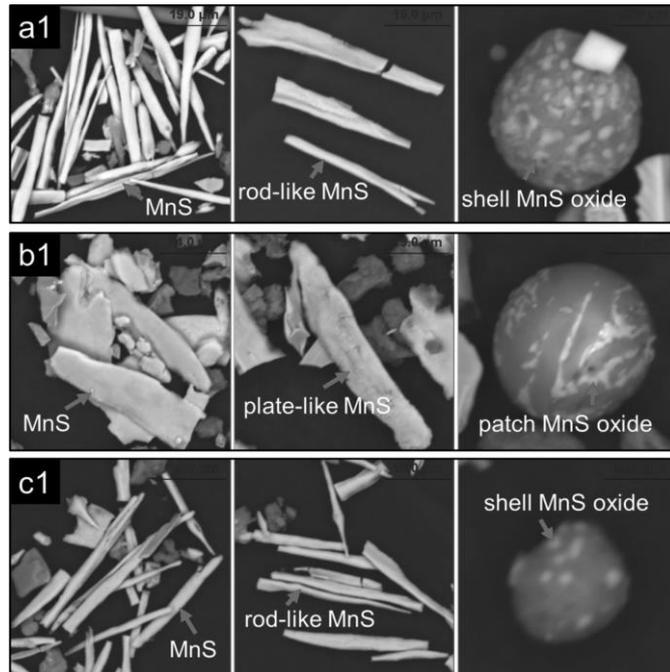


Fonte: Adaptado de ITO *et al.*, 1981

### **Sulfeto de manganês tridimensional**

Ao longo deste trabalho será apresentada uma série de imagens de sulfetos de manganês como de Xuewei Zhang *et al.* (2017) e outros autores; extraídas por extração eletrolítica para que sua morfologia seja analisada em três dimensões (3D), sendo estes MnS puros ou precipitados sobre óxidos. Do trabalho de Xuewei Zhang *et al.* (2017), obteve-se a figura 8 em que se observam morfologias de sulfetos de manganês do tipo haste (rod-like) e tipo placa (like-plate); além de, precipitados sobre óxidos como emenda (patch) ou conchas (shell).

Figura 8 - Sulfeto de manganês tipo haste (a1 e c1) e tipo placa (b1). Sulfeto de manganês sobre óxido como concha (a1 e c1) e como emenda (b1).



Fonte: Adaptado de XUEWEI ZHANG *et al.*, 2017.

Portanto, como foram observados neste capítulo, os sulfetos de manganês se apresentam de diversas formas. Para que se possa entender a formação das diferentes inclusões, será visto nos próximos itens os fatores que influenciam nas diferentes morfologias destas, pois isto vai interferir também no tamanho e distribuição dos MnS, cujo, o aprofundamento do conhecimento destes quesitos são objetivos deste trabalho.

### 3.2 Influência do espaçamento dendrítico no tamanho da inclusão de MnS

A microestrutura de solidificação do aço denominada dendrita é importante para formação dos sulfetos de manganês, pois a forma e tamanho irá interferir no do líquido residual no final da solidificação. A relação da estrutura da dendrita com as condições de solidificação é muito importante para definição da morfologia, tamanho e distribuição das inclusões de MnS (IMAGUMBAI, 1994). Assim, neste item serão mostrados alguns estudos para medição do espaço existente entre as dendritas ou espaço dendrítico.

Imagumbai (1994) propôs que os espaços dendríticos primários e secundários podem ser calculados através dos parâmetros de solidificação.

Através de uma abordagem para um estado de solidificação estacionário e não estacionário, foi criado um modelo de célula de solidificação unitária (S.U.C) simulando uma dendrita. Portanto, o estudo do crescimento desta célula e parâmetros de solidificação servirá para avaliar o tamanho das inclusões de sulfetos.

### **Espaço dendrítico primário**

De acordo com estudos realizados por Imagumbai (1994), a formação dos sulfetos de manganês ocorre no final da solidificação, ocorrendo preferencialmente no líquido residual existente entre as dendritas. À medida que a temperatura vai sendo reduzida, a solidificação vai ocorrendo diminuindo a solubilidade do enxofre que vai sendo segregado no fundido existente entre as dendritas. Na fase líquida, o S possui uma boa solubilidade, diminuindo consideravelmente na fase sólida, na ordem de 0,18 % em massa na ferrita-delta e 0,05 % na austenita a uma temperatura de 1365 °C (KIESSLING, Roland et Al., 1989). Sendo assim, são indispensáveis os conhecimentos da morfologia e o espaço entre as dendritas. Estes são controlados pelo sistema cristalográfico e os parâmetros de solidificação.

Para compreender melhor a formação, crescimento e morfologia das dendritas, Imagumbai (1994) utilizou-se de um experimento que pode ser visto mais detalhado em seu trabalho publicado. Basicamente o experimento constitui em uma série de amostras que eram aquecidas a um estado constante de temperatura em forno de laboratório. Quando o material alcança a temperatura maior que a liquidus, iniciava-se a descida da amostra em velocidade constante, sendo o resfriamento monitorado continuamente pelo termopar até a solidificação. O espaço primário entre as dendritas ( $\lambda_1$ ) e o espaço secundário ( $\lambda_2$ ) foram medidos após o resfriamento completo.

Em outro levantamento, Imagumbai e Takeda (1994) resolveram estudar o comportamento do crescimento do espaço dendrítico primário, em um estado não estacionário de solidificação, para determinar  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ . Para isso, foram analisadas amostras de aço produzido em um forno de 250-300 toneladas, seguido de degaseificação com processo RH e tratado com injeção de cálcio. A composição química do aço pode ser vista no trabalho.

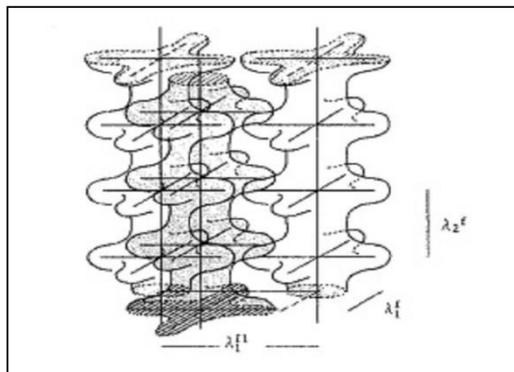
Os dados mostram que o espaço da dendrita primária e secundária ( $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ ) aumentaram, à medida que a distância da superfície também aumentou. O gradiente de temperatura e velocidade de solidificação foram diminuindo no experimento. No estudo do espaço dendrítico secundário foi constatado nas amostras que o crescimento de  $\lambda_2$  tem um

comportamento que varia de acordo com a distância da frente de solidificação (IMAGUMBAI,1994). Quanto maior a distância entre a frente sol/líq menor será a taxa de crescimento de  $\lambda_2$ . Além disso, o aumento é muito baixo na região em temperaturas próximas de temperatura liquidus ( $T_L$ ), aumentando rapidamente em regiões de temperatura próxima à temperatura solidus ( $T_s$ ). Verificou-se que a uma determinada temperatura,  $\lambda_2$  alcança um tamanho constante. Este comprimento coincide, por extrapolação da curva de resfriamento, com uma temperatura de aproximadamente 1300 °C, justamente próxima à temperatura de coalescência dos braços dendríticos secundários (~1340 °C).

### Célula Unitária de Solidificação e Rede Enriquecida de Soluto

Toda a abordagem precedente é base para definir a estrutura da dendrita. Em seu artigo, Imagumbai (1994) propôs um modelo para entender a forma e as dimensões da dendrita. Considerando-se um estado estacionário de solidificação unidirecional, foi proposto um modelo triangular (de acordo com estudos da bibliografia do autor), em que três dendritas são arranjadas de forma compacta, como ilustra a figura 9.

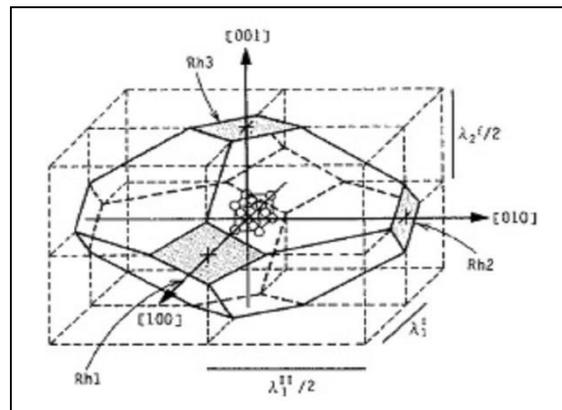
Figura 9 - Agrupamento das dendritas em estado estacionário de solidificação.



Fonte: Adaptado de IMAGUMBAI,1994.

A dendrita deste arranjo triangular poderia ter uma unidade simulada do braço primário e secundário, de modo que, foi proposto um poliedro de 14 faces, de acordo com a figura 10. Cada poliedro de 14 faces é denominado como “*Solidification Unit Cell*” (SUC) ou Célula Unitária de Solidificação. Os vértices e faces do poliedro serão naturalmente os locais onde os solutos como Mn e S serão ejetados e mostram as direções preferenciais de crescimento.

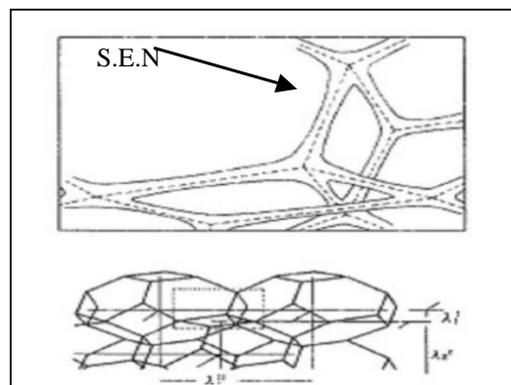
Figura 10 - Poliedro de 14 faces. Modelo da S.U.C.



Fonte: Adaptado de IMAGUMBAI,1994.

Logo, uma pilha de poliedros de 14 faces corresponde a um braço de dendrita primária, com braços secundários perpendiculares. A compactação de várias pilhas de poliedros simula o arranjo triangular proposto e pode ser mais bem visualizado na figura 11. O espaço entre cada pilha de poliedro forma uma Rede Enriquecida de Solutos ou “*Solute Enriched Network*” (S.E.N.), como ilustra a seta da figura 11. Esta S.E.N seria o espaço em que o fundido residual fica retido, enriquecendo pela microsegregação de solutos (Mn e S), aumentando a fração sólida (S.U.C) até a supersaturação e precipitação do MnS.

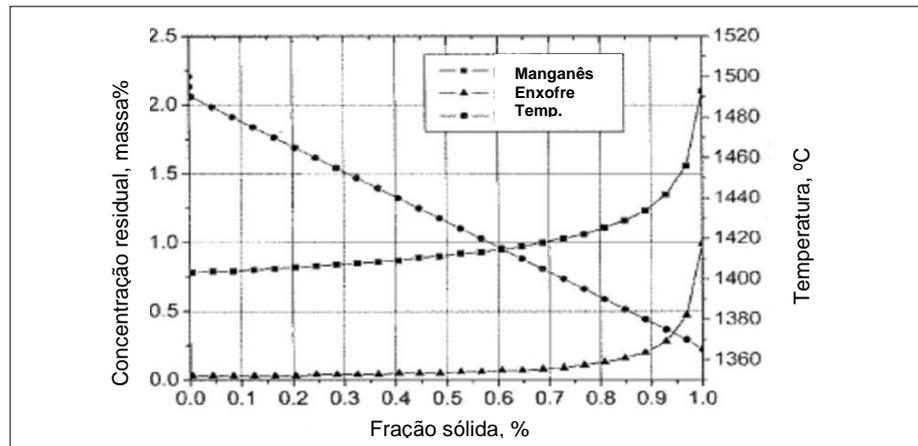
Figura 11 - Pilhas de poliedros simulando dendrita (abaixo) e S.E.N (acima).



Fonte: Adaptado de IMAGUMBAI,1994.

Uma forma de entender melhor a região supersaturada de soluto (S.E.N) é através do levantamento realizado por Diederichs e Bleck (2006) mostrado na figura 12. À proporção que ocorre o incremento da fração sólida, ocorre a redução da S.E.N, deixando mais concentrado o teor dos solutos, aumentando portanto, o produto de solubilidade de Mn e do S.

Figura 12 - Variação do teor de Mn e S em função da fração de solidificação (%).



Fonte: Adaptado de DIEDERICHS e BLECK (2006).

Como foi abordado neste subitem, o espaçamento interdendrítico primário e secundário que ocorre no final da solidificação é importante porque nele os fenômenos de microsegregação do Mn e S ocorrem. Desta forma, aumenta o teor de soluto no líquido residual remanescente, devido a microsegregação e provocando a precipitação dos MnS. Por isso, a importância de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , pois vão interferir no volume disponível de líquido residual, na precipitação e conseqüentemente, na morfologia e distribuição do MnS.

### 3.3 Termodinâmica e cinética de formação dos sulfetos de manganês

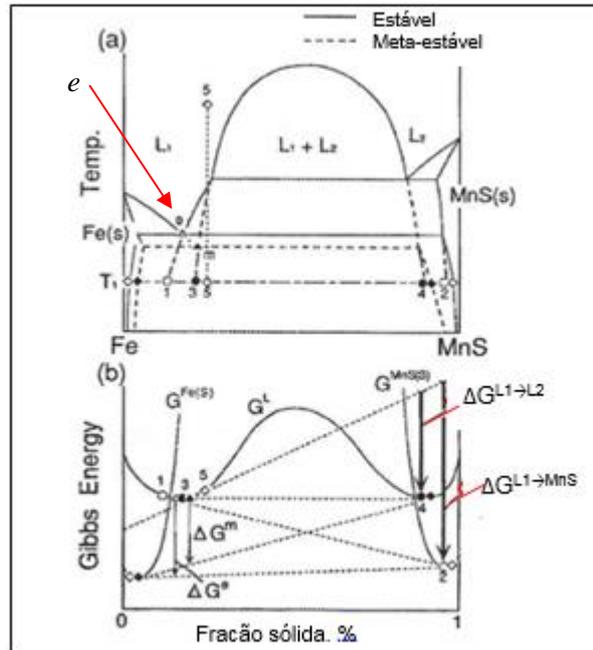
Os estudos da termodinâmica e da cinética são importantes para uma melhor compreensão da precipitação dos sulfetos de manganês ao final da solidificação, assim como, na precipitação sobre óxidos. A relação dos teores de enxofre, manganês e ferro com a temperatura será determinante para a morfologia dos sulfetos de manganês (OIKAWA *et al.*, 1995). Além disso, será possível através da relação Mn/S com a temperatura estimar a massa de sulfetos de manganês formada, pois este também é um dos interesses deste trabalho, porque influenciará no tamanho e distribuição destas inclusões.

#### 3.3.1 Termodinâmica da formação de sulfetos de manganês

O artigo publicado por Oikawa *et al.* (1995), baseado em estudos anteriores, demonstrou com o diagrama de fases Fe/MnS da figura 13, um líquido rico em ferro (L1) com o resfriamento, espera-se uma reação eutética do tipo (L1  $\rightarrow$  Fe (s) + MnS (s)). Este tipo de

reação poderia ser um prelúdio para formação de sulfetos do tipo eutético (tipo II), de acordo com a figura 2. Porém, ocorre a formação de MnS monotético a partir de uma reação ( $L1 \rightarrow Fe(s) + L2$ ). Através do diagrama de fases surge um sistema pseudo-binário em que a linha contínua representa o equilíbrio estável e a tracejada um equilíbrio metaestável. Destacam-se dois pontos: o eutético ( $e$ ) e o monotético ( $m$ ). A diferença de temperatura deles é de 3 °C.

Figura 13 - Diagrama de fases Fe /MnS. Energia livre de Gibbs por fração sólida (abaixo).

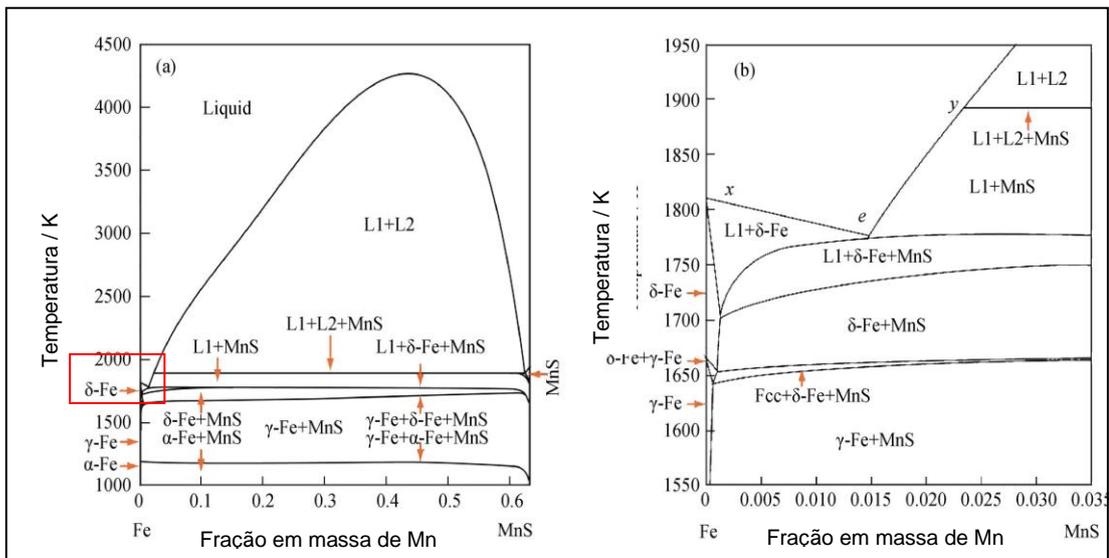


Fonte: Adaptado de OIKAWA *et al.*, 1995

De modo a entender melhor se a reação monotética iria predominar sobre a eutética para formação das inclusões de sulfetos, os autores preferiram compreender a formação da inclusão através de dados sobre a energia interfacial. De acordo com a teoria da energia livre de Gibbs, inclusões com menor energia interfacial, precipitam primeiro. Desta maneira, utilizou-se um estudo de outros autores a respeito da energia interfacial entre o Fe (L1) e uma escória ( $MnO-SiO_2-CaO-MnS$ ). Constatou-se que a energia interfacial para a nucleação do MnS (s) (reação eutética) é maior que a do MnS (L2) (reação monotética), isto é, requer mais resfriamento para adquirir o raio crítico de nucleação (dados são encontrados no artigo). Então, a nucleação de MnS (L2) é mais favorável que a nucleação do MnS (s), significando que a reação monotética predomina sobre a reação eutética. Isto fica mais evidente quando é observado o tamanho das flechas na parte inferior da figura 13. O tamanho destas flechas representa a energia livre de reações monotéticas ( $\Delta G^{L1 \rightarrow L2}$ ) e eutéticas ( $\Delta G^{L1 \rightarrow MnS}$ ). No caso o comprimento, pois  $\Delta G^{L1 \rightarrow L2}$  é menor que  $\Delta G^{L1 \rightarrow MnS}$ , comprovou o que foi dito acima.

Outra abordagem é feita por Meng-long li *et al.* (2015). De acordo com referido artigo, baseado em outros trabalhos, o diagrama Fe-MnS em que a fração sólida de Fe alcança 98,5%, cerca de 87% do MnS precipita, porque no líquido residual o produto de solubilidade de  $[Mn][S]$  é maior que no equilíbrio. O gráfico da figura 14 possui um eutético *e*. Observa-se que ao longo da linha *ex*, que significa a solidificação primária da matriz de Fe, é seguida da precipitação eutética representada por  $L1 \rightarrow \delta Fe + MnS$ .

Figura 14 - (a) Fe-MnS diagrama pseudo-binário, (b) região do retângulo de (a) magnificada.



Fonte: Adaptado de MENG-LONG LI *et al.*, 2015.

Assim, as inclusões de MnS precipitam no contorno de grão, mostrado na figura 14(b), pois o líquido residual L1 é expulso para o espaço interdendrítico antes da precipitação de MnS na solidificação. Os sulfetos do tipo I globular surgem de uma reação monotética tido como,  $L1 \rightarrow Fe (s) + L2$  (rico em MnS). Os do tipo III angular só ocorrem na linha *ey*.

### 3.3.2 Termodinâmica da formação dos sulfetos de manganês sobre óxidos

Um dos objetivos deste estudo é também compreender a formação de inclusões de sulfetos de manganês sobre óxidos. Assim, a fim de entender a termodinâmica de sua precipitação tendo como núcleos óxidos complexos do tipo  $Al_2O_3-MnO-SiO_2-MnS$  (AMS-MnS), o artigo Wang *et al.* (2015) utilizou uma amostra produzida de um aço de 30 toneladas de forno panela, desoxidado com ferro-silício, ferro-manganês e eventualmente com alumínio no fundido a temperatura de 1080 a 1023 °C. A composição química pode ser observada na

tabela 1. Foram analisadas inclusões em amostras metalográficas (2D) e separadas da matriz metálica para serem observadas de forma tridimensional (3D - abordado adiante em 3.8.3).

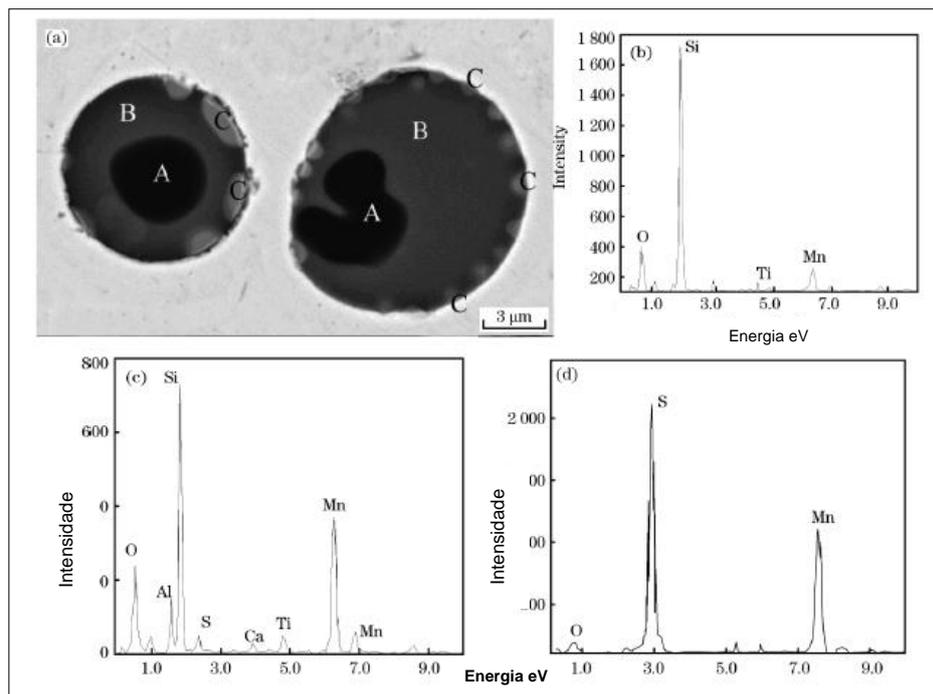
Tabela 1 - Composição química da amostra (% massa).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	T[0]
0,09	0,19	0,43	0,015	0,018	0,12	0,08	0,07	$0,62 \times 10^{-4}$

Fonte: Adaptado de WANG *et al.*, 2015.

A análise por MEV interna das inclusões demonstrou que elas possuem três camadas, sendo: o núcleo, região intermediária que cobre o núcleo, e por fim, a parte externa todas representadas na figura 15 (a). O núcleo correspondente a letra A é rico em SiO<sub>2</sub> basicamente. A parte intermediária da letra B tem como base Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-SiO<sub>2</sub>. Por último, na letra C existe MnS com traços de alumínio e oxigênio.

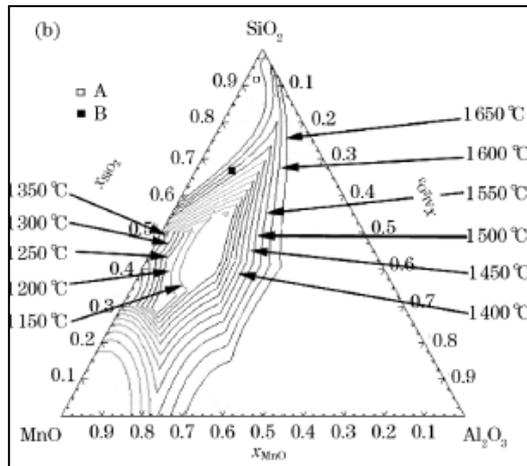
Figura 15 - (a) Morfologia no interior da inclusão AMS-MnS, (b) Análise química por EDS na região A, (c) Análise química por EDS na região B (d) Análise química por EDS na região C.



Fonte: Adaptado de WANG *et al.*, 2015.

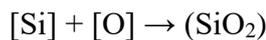
Ao serem analisadas as regiões marcadas em A e B da figura 15 (a), baseando-se na análise química e colocando-se estes percentuais no software FactSage, obtém-se um diagrama ternário isotérmico de 1423 K a 1923 K da figura 16, contendo mesma composição química de A e B.

Figura 16 - Temperaturas de formação do líquido rico em SiO<sub>2</sub> e camada intermediária em inclusão AMS-MnS. Curvas isotérmicas do sistema ternário Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-SiO<sub>2</sub>.

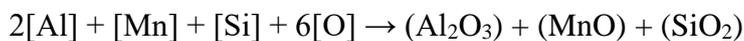


Fonte: Adaptado de WANG *et al.*, 2015.

A região (A) está em forma sólida rica em SiO<sub>2</sub>, representa os precipitados formados durante a desoxidação utilizando-se Fe-Si, em cerca de 1923 K. Usa-se a seguinte reação de formação:



A região B da figura 15 (a) e marcado no diagrama da figura 16; os precipitados AMS podem ser formados em cerca de 1823 K a 1873 K, à medida que vai reduzindo o teor de SiO<sub>2</sub>. O MnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vão aumentando, devido à reação:



Desta forma, a inclusão AMS poderia vir de uma composição rica em SiO<sub>2</sub> que precipitando durante a desoxidação, atuaria como um núcleo envolto por um líquido de composição de AMS, produzindo uma solidificação heterogênea (WANG *et al.*, 2015). Além disso, estas inclusões de AMS podem ser líquidas em temperatura acima de 1823 K, proporcionando a colisão e coalescência de outras inclusões e tornando-as maiores, como as de até 90 μm nas análises de distribuição de tamanho do artigo. De acordo com o artigo a reação de precipitação do sulfeto de manganês é a seguinte:



Sendo *K* a constante de equilíbrio dado pelas seguintes equações (01) a (03):

$$\text{Log } K = 8\,627/T - 4,745 \dots \dots \dots (01)$$

$$K = \frac{a_{(\text{MnS})}}{a_{(\text{Mn})} \cdot a_{(\text{S})}} = \frac{1}{f_{\text{Mn}} w_{[\text{Mn}]} \cdot f_{\text{S}} w_{[\text{S}]}} \dots \dots \dots (02)$$

$$\text{Log } f_i = \sum_{j=1}^n (e_j^i \cdot w_j) \dots \dots \dots (03)$$

$f_i$  é a atividade do coeficiente  $i$  no ferro líquido;  $e_j^i$  o coeficiente de interação do elemento  $i$  e  $j$  no ferro líquido,  $a$  atividade e  $T$  baseado em outros artigos. O MnS precipita no aço de acordo com a composição química e o coeficiente de interação no metal líquido; assim foi calculado em 1250 K a temperatura de precipitação da inclusão do sulfeto. Portanto, a precipitação ocorre após a completa solidificação do metal fundido, devido à microsegregação. Se for considerado o produto de solubilidade do Mn e S na fase ferrita delta, pode-se usar a equação (04) para calcular a temperatura de precipitação do MnS em 1728 K. Isto é 70 K abaixo da temperatura de solidificação do aço (WANG *et al.*, 2015).

$$\text{Log } (w_{[\text{MnS}]})w_{[\text{S}]} = -10\,590/T + 4,0302 - 0,07 w_{[\text{S}]} \dots\dots\dots(04)$$

Deve-se salientar que não foram considerados aqui os fatores cinéticos da precipitação que influenciam na formação das inclusões de MnS, o que será visto no próximo tópico.

### 3.3.3 Cinética e microsegregação de formação dos Sulfetos de Manganês

A fim de se estudar a cinética e microsegregação da precipitação dos sulfetos de manganês, pois a velocidade da reação química que rege este mecanismo é importante fator para prever a forma, tamanho e distribuição destas inclusões. Por isso, quanto menor o teor de enxofre, isto é, quanto melhor for controlado, menor será o tamanho das inclusões e melhor sua distribuição (PENG-JU CHEN *et al.*, 2017). Isto foi observado no seu trabalho que faz uma abordagem a respeito da cinética e migrosegregação, analisando o teor de enxofre em aços rolamento. Também será visto mais detalhadamente no item 3.8. Como se constatou, o número de inclusões de sulfetos reduz à medida que diminui o teor de enxofre no aço. O tamanho destas inclusões também diminui. O tamanho máximo dos sulfetos de manganês não excedeu os 2  $\mu\text{m}$  no referido artigo, mesmo assim, fragiliza a vida em fadiga de aços rolamento. O produto de solubilidade calculado no metal líquido indica que a precipitação não pode ocorrer sem determinadas condições, dadas pelas equações 05 a 08:

$$[\text{Mn}] + [\text{S}] = \text{MnS}_{(s)} \quad \log a_{\text{Mn}} \cdot a_{\text{S}} = -8\,626/T_L + 4,75 \dots\dots\dots(05)$$

$$a_i = f_i \cdot w[i] \dots\dots\dots(06)$$

$$\text{Log } f_i = e_i^i \cdot w[i] + \sum e_i^j \cdot w[j] \dots\dots\dots(07)$$

$$e_i^i = \left( \frac{2\,538}{T} - 0,355 \right) \cdot e_{i(1\,873)}^j \dots\dots\dots(08)$$

Segundo as referências do artigo, a atividade do Mn e S, sendo  $a_{Mn}$  e  $a_s$  respectivamente, são calculadas pela equação (06). O  $f_i$  é o coeficiente de atividade do elemento  $i$ , calculado pela equação (08). Os coeficientes de interação dos elementos  $i$  e  $J$  podem ser conferidos no mesmo trabalho. O  $w[ i ]$  em fração de massa do elemento  $i$  no aço líquido, no caso se tem do Mn e S. As inclusões dos sulfetos de manganês só são observadas na solidificação durante o refino do aço líquido. A fim de entender o efeito do enxofre na precipitação, um modelo de microsegregação revisado por outros estudos, abordado por Peng-ju chen *et al.* (2017) foi utilizado como base, assumindo parâmetros das recomendadas referências. A segregação de qualquer soluto pode ser calculada pelas equações 09 a 11 em um núcleo de solidificação  $m$  em determinado momento  $t$ .

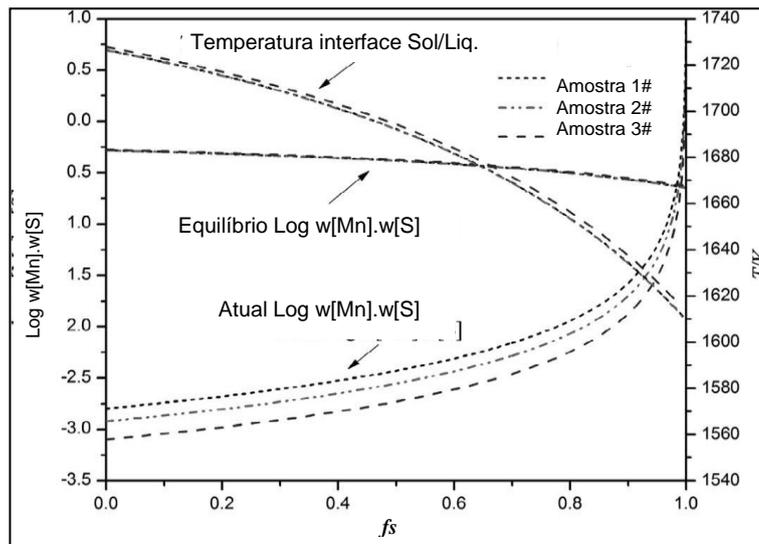
$$\frac{w_{m,L}^t}{w_0} = \frac{w_{m,S}^t}{kw_0} = [1-(1-2\alpha k) fs]^{(k-1)(1-2\alpha k)} \dots\dots\dots(09)$$

$$\alpha = \frac{4D_s \tau_s}{A^2} \dots\dots\dots(10)$$

$$\tau_s = (T_L - T_S).60/R_c \dots\dots\dots(11)$$

O  $S$  significa fase sólida e  $L$  a fase líquida; enquanto,  $w_{m,L}^t$   $w_{m,S}^t$  são as concentrações de massa de soluto constituintes do nódulo  $m$  de solidificação no momento  $t$ , na fase sólida e líquida; massa%,  $w_0$  é a massa original dos constituintes solutos;  $k$  coeficientes de partição no equilíbrio dos solutos constituintes entre  $S$  e  $L$ ;  $\alpha$  constante do espaço do braço dendrítico;  $fs$  fração sólida;  $T_0$ ,  $T_L$ ,  $T_S$  os pontos de fusão do ferro puro (1809 K), temperatura liquidus e solidus respectivamente, K;  $D_s$  coeficiente de difusão do soluto fase sólida,  $cm^2.s^{-1}$ ;  $A$  espaço dendrítico secundário;  $\tau_s$  o tempo de solidificação, s;  $R_c$  é a taxa de resfriamento do metal líquido, K/min. A taxa de resfriamento na solidificação é de 900 k/min. Baseado em outros estudos, foi obtido o gráfico da figura 17 no artigo.

Figura 17 - Produto de solubilidade do MnS variando com a fração sólida.



Fonte: Adaptado de PENG-JU CHEN *et al.*, 2017.

Quanto maior fração de solidificação, mais fácil a precipitação e o crescimento das inclusões de sulfetos de manganês. Isto também foi mostrado na figura 12, confirmando a relação do espaçamento interdendrítico, fração sólida e cinética de precipitação com o tamanho das inclusões de MnS. Estas não ultrapassaram os  $1,5 \mu\text{m}$ , devido ao resfriamento rápido, sendo a forma esférica e oval as mais comuns (PENG-JU CHEN *et al.*, 2017). O número percentual de MnS precipitado aumenta; enquanto, seu tamanho diminui com o aumento da taxa de resfriamento, assim como, sua forma de uma tira alongada para elipse ou próxima de uma esfera. Foi constatado que o teor de enxofre não fragiliza o material de aços rolamento, se não for superior a 0,0040 em massa%. Apesar do teor de enxofre ser bem menor que o aço objeto deste estudo, o intuito foi mostrar que mesmo em baixos teores, há influência na morfologia e tamanho, pois mesmo com diâmetro de  $2 \mu\text{m}$ , os sulfetos de manganês influenciaram na vida em fadiga dos aços.

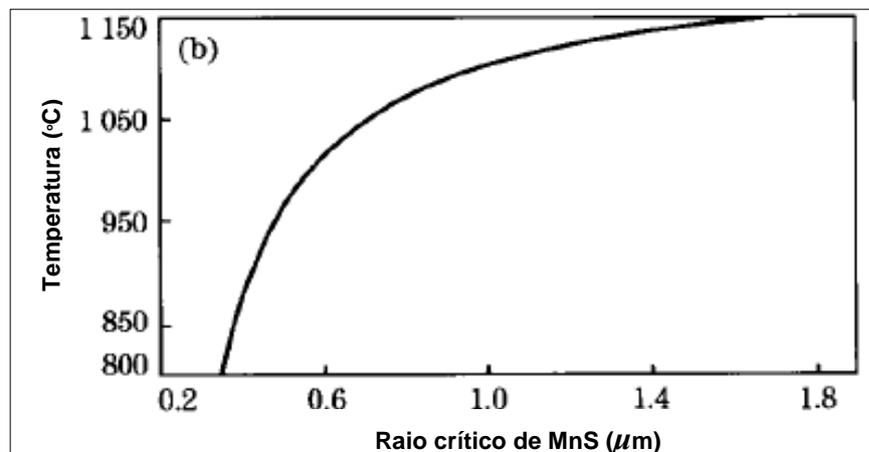
Uma outra abordagem cinética foi realizada por Chen Yin-liet *et al.* (2015); a fim de avaliar as curvas TTT para precipitação de MnS e AlN, assim como, suas quantidades. O trabalho proposto utilizou um modelo de análise da cinética de precipitação de inclusões de AlN e MnS em aço baixo carbono SPHC acalmados ao alumínio. O modelo foi baseado em outros estudos, podendo ser visto em mais detalhe no artigo. Como o presente trabalho está direcionado a sulfetos de manganês, portanto, preferencialmente será visto estes tipos de inclusões no seu tamanho e distribuição.

No procedimento experimental foi utilizado um aço SPHC com composição química (massa %) C 0,02; Si 0,01; Mn 0,21; P 0,007; S 0,005; Al 0,041; N 0,002 e Fe.

O aço foi laminado a 870 °C e bobinado a 700 °C com espessura de 2.3 mm. Foram retiradas amostras deste aço no início, meio e fim da bobina.

Segundo o estudo, a completa dissolução do MnS ocorre por volta de 1180 °C. Assim, com reaquecimento para austenitização à temperatura de 1250 °C, os sulfetos de manganês dissolvem completamente. Como se pode observar na figura 18, o tamanho crítico do núcleo da inclusão de sulfeto de manganês diminui com a redução da temperatura (baseado no modelo proposto por Chen Yin-liet *et al.* (2015)

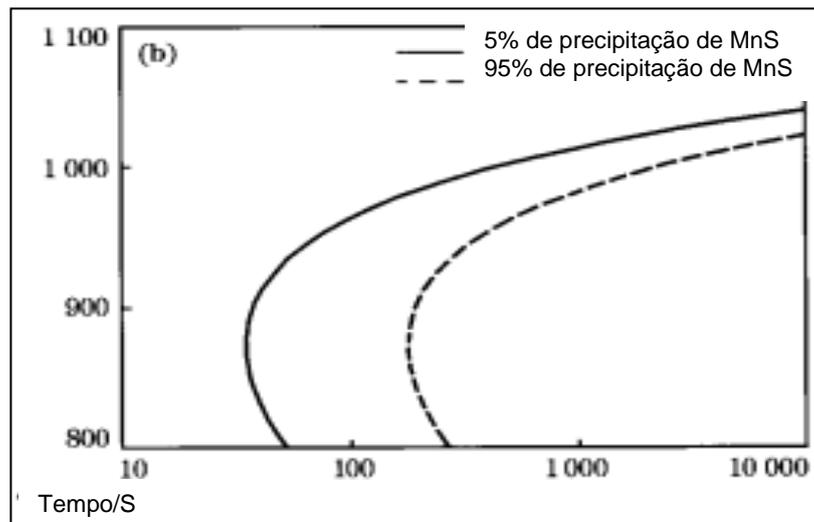
Figura 18 - Raio crítico de nucleação do MnS x Temperatura(°C).



Fonte: Adaptado de CHEN YIN-LIET *et al.*, 2017.

A figura 19 mostra um diagrama precipitação-tempo-temperatura (PTT) na formação de MnS na região austenítica para aço SPHC. A precipitação inicial (5%) ocorre com tempo por volta de 45 segundos e a temperatura do cotovelo aproximada de 870 °C. Durante a laminação a quente para aços SPHC, a temperatura final é de 870 °C com um tempo inferior a 20 segundos. A precipitação do MnS é inibida na laminação. Desta forma, os sulfetos de manganês são precipitados principalmente durante de resfriamento ao ar.

Figura 19 - Curvas PTT de precipitação do MnS na austenita

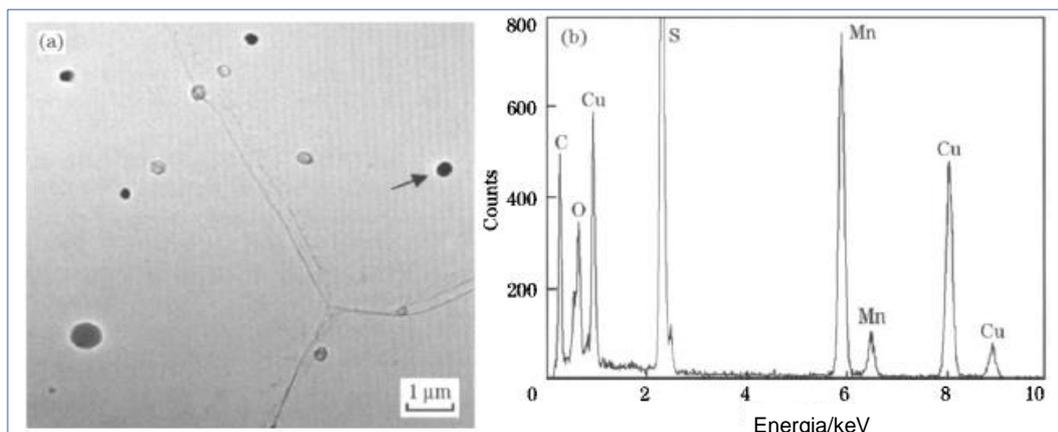


Fonte: Adaptado de CHEN YIN-LIET *et al.*, 2017.

A análise de temperatura ocorreu nas três diferentes regiões depois da laminação na fábrica. Há diferentes taxas de transferência de calor por convecção na bobina, portanto, os gradientes térmicos são diferentes e a perda térmica é muito maior na superfície do que no núcleo. O teor de enxofre combinado no MnS permanece o mesmo nas três diferentes regiões da bobina. Há locais que pode ser maior a incidência; devido à microsegregação. No entanto, os sulfetos de manganês tiveram sua distribuição de tamanho médio igual em todo comprimento do aço laminado (CHEN YIN-LIET *et al.*, 2017).

Como o objetivo deste tópico é relacionar como a cinética influencia na morfologia e tamanho dos sulfetos de manganês, constatou-se que estes foram encontrados bem refinados, na ordem de 0,2 a 0,6  $\mu\text{m}$ . As inclusões de MnS foram do tipo esféricas, encontradas nos contornos de grão de ferrita ou na matriz como mostra a figura 20.

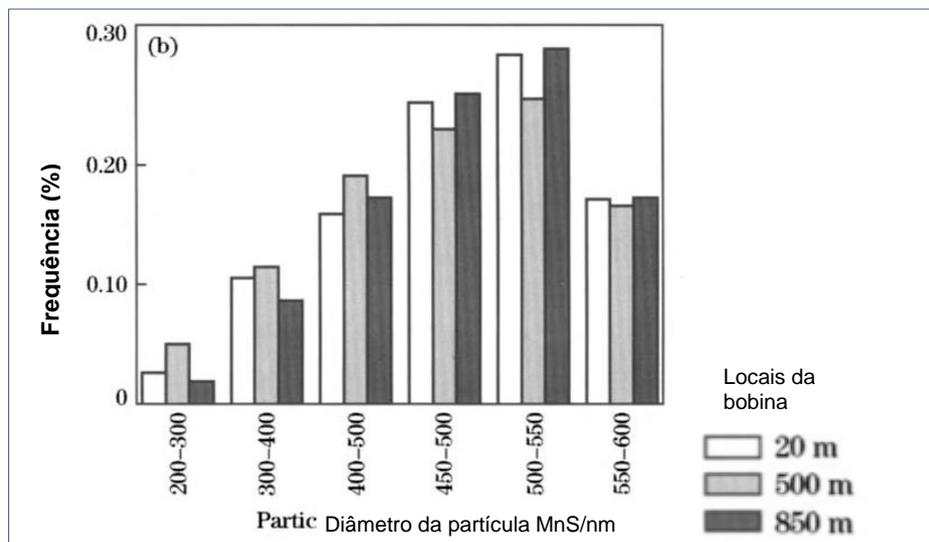
Figura 20 - (a) Inclusões de MnS por MEV (20 m), (b) Análise química da seta.



Fonte: Adaptado de CHEN YIN-LIET *et al.*, 2017.

Analisando a distribuição de tamanho das inclusões nas três diferentes posições, a análise quantitativa foi realizada pelo software ImagePro System image analyzer. Utilizando micrografias, cerca de 150 AIN e MnS foram analisadas em cada posição da bobina, onde se obteve a distribuição pela posição inicial, média e final da bobina, conforme figura 21. O tempo de evolução dos tamanhos das partículas e distribuição de tamanho são controlados pela temperatura isotérmica, tempo e microsegregação do alumínio e manganês. A nucleação, crescimento e coalescimento das partículas se tornam homogêneo a partir do meio da bobina, devido ao envelhecimento.

Figura 21 - Distribuição de tamanhos dos precipitados MnS em diferentes zonas.



Fonte: Adaptado de CHEN YIN-LIET *et al.*, 2017.

Interessante observar o tamanho refinado dos sulfetos de manganês devido a controle na composição química de aços SPHC, além do baixo carbono, cuja influência deste elemento na formação das inclusões de MnS será visto no item 3.5.2.

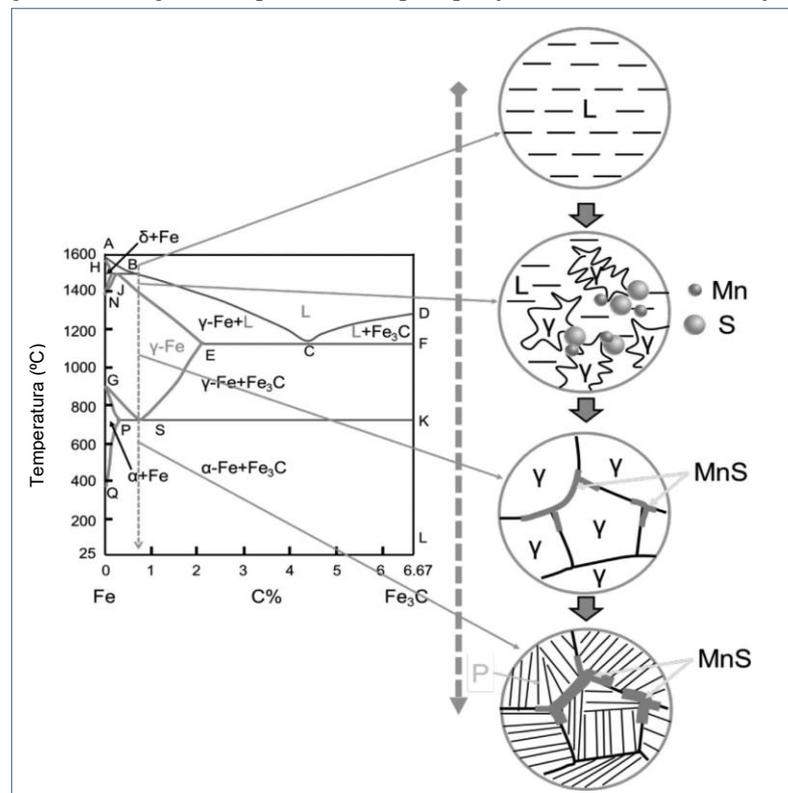
### 3.4 Formação dos sulfetos de manganês

Já foi visto que a morfologia, tamanho e distribuição dos sulfetos de manganês vão depender do espaçamento entre as dendritas, além dos teores de enxofre e manganês que serão aprofundados no item 3.5, pois como foi apresentado no item anterior, estes teores são influenciados pela termodinâmica e cinética para formação destas inclusões. De posse destas informações, este tópico será dedicado à formação dos tipos de sulfetos de manganês mais comuns em aços resulfurados, pois servirão de base para discussão de resultados deste trabalho. Também serão abordados aqui a formação de MnS em outros tipos de aços, a fim de

que, sirva de aprofundamento no conhecimento destas inclusões a níveis mais detalhados, como no retículo cristalino e pequenos precipitados no contorno de grão.

Para que se entenda o mecanismo de precipitação dos sulfetos de manganês é necessário compreender o processo de solidificação do metal, pois como já foi dito no item 3.2, é no final desta que se formam estas inclusões, no líquido residual do espaçamento interdendrítico. Para isto, Xuewei Zhang *et al.* (2017) propõe em seu artigo que a redução da temperatura nas condições de equilíbrio de um aço com 0,77% de carbono. A precipitação do MnS ocorre na fase austenítica da solidificação de acordo com a figura 22 (esquemática). A temperatura de precipitação dos MnS é mais baixa que da  $\gamma$ -Fe. Quando finalmente alcança-se esta temperatura, as inclusões de MnS ocorrem nos contornos de grão austenítico.

Figura 22 - Diagrama esquemático da precipitação de MnS na solidificação.

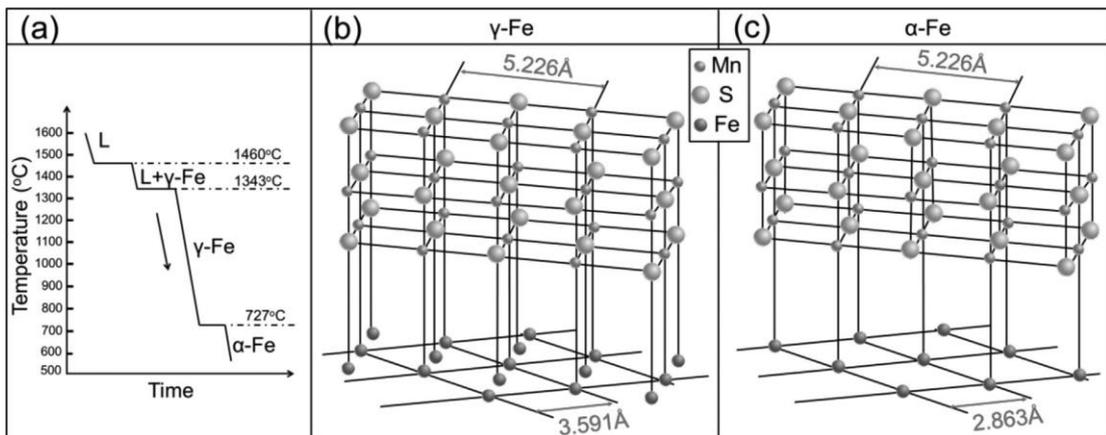


Fonte: Adaptado de XUEWEI ZHANG *et al.*, 2017.

De acordo com Xuewei Zhang *et al.* (2017), a estrutura cristalina dos MnS é a mesma do NaCl, ambas de cubo de face centrada. O parâmetro de rede desta estrutura em temperatura ambiente é  $a = 0,5226$  nm. O artigo, baseado em outros estudos, analisou sulfetos de manganês tipo placa através da dispersão de elétrons e constatou que os mesmos são compostos de  $\alpha$ -MnS com solução sólida de FeS, encaixando-se no parâmetro de rede da fase austenítica. Quando há mudança de fase para ferrita, alternado para formação cúbica de corpo

centrado, há deslocamentos atômicos, podendo ocorrer formação de trincas entre a matriz e a inclusão, dependendo do tamanho e tipo do MnS. A figura 23 mostra estas relações entre o precipitado e os parâmetros de rede da austenita e ferrita. A relação entre a formação inicial dos sulfetos de manganês e austenita seguem a seguinte relação:  $(100) \parallel (001) \gamma$  e  $(011) \parallel [111] \gamma$ . Há também uma relação entre a orientação cristalográfica das inclusões tipo haste (tipo II Rod-like) e os planos dos grãos austeníticos. Inclusões do tipo placa mudam para forma de haste, quando há uma energia de tensão provocada por um plano semi-coerente perpendicular a placa, se tornando o principal eixo de direção das hastes em  $(100)$  da austenita. Foram estudadas pequenas inclusões menores que 500 nm formadas no cristal e sua forma depende da orientação cristalográfica da matriz. No caso de precipitados maiores que 1  $\mu\text{m}$  são encontrados no contorno de grão, resultado da segregação do enxofre. Assim, a forma da inclusão é controlada pelo contorno de grão.

Figura 23 - Relação entre partículas de MnS tipo placa e os parâmetros de rede da austenita e ferrita.

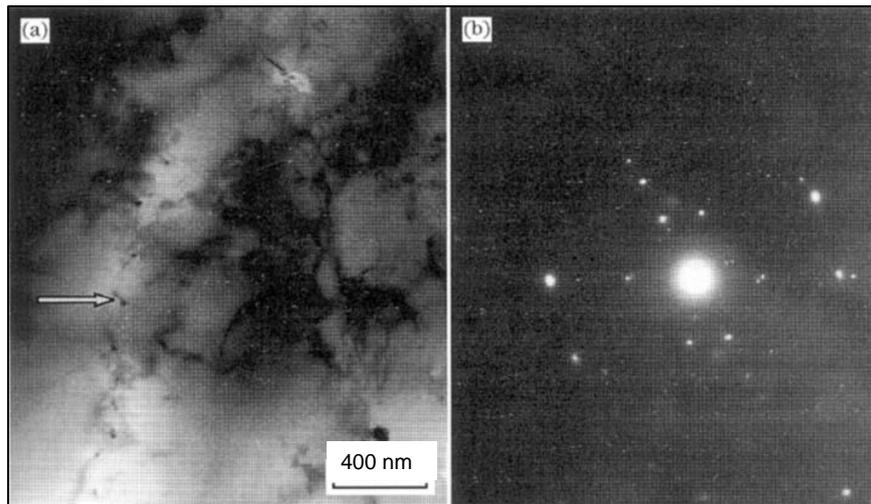


Fonte: Adaptado de XUEWEI ZHANG *et al.*, 2017.

Já no trabalho de Yu Hao *et al.* (2006) foram analisadas amostras por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de um aço baixo carbono, produzido por laminadores CSP, com microestrutura ferrítica, composição (em massa %) C 0,050; Mn 0,325; Si 0,03; P 0,015; S 0,005; Cu 0,140; N 0,0047; alumínio solúvel 0,0338 e oxigênio total 0,0025. A figura 24 mostra partículas de MnS finos no contorno de grão (indicado na seta) com 30 a 100 nm o parâmetro de difração usado.

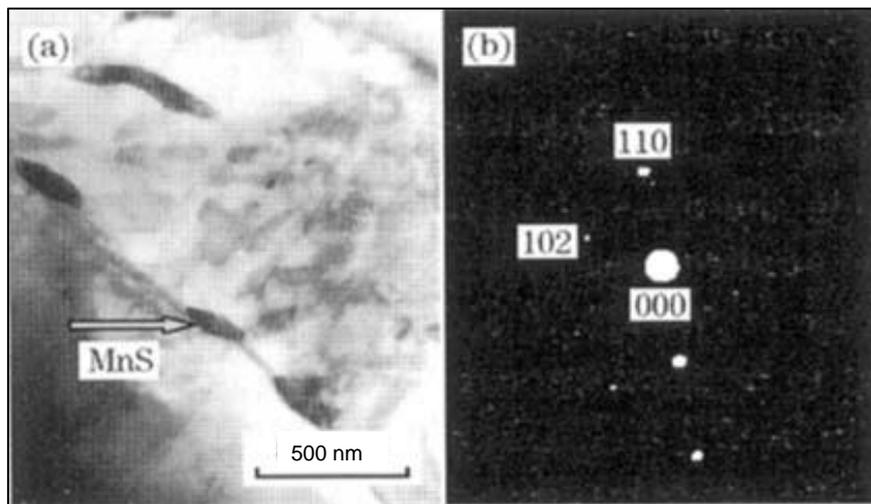
A análise química foi feita por EDS. Os precipitados estavam distribuídos homogeneamente nos contornos de grãos. Na figura 24 é observada uma inclusão de MnS maior, com cerca de 150 nm, também no contorno de grão. Este último demonstra o que foi discutido acima.

Figura 24 - (a) Finos precipitados de MnS no contorno de grão, (b) Parâmetro de difração.



Fonte: Adaptado de YU HAO *et al.*, 2006.

Figura 25 - (a) Finos precipitados de MnS no contorno de grão, (b) Parâmetro de difração.

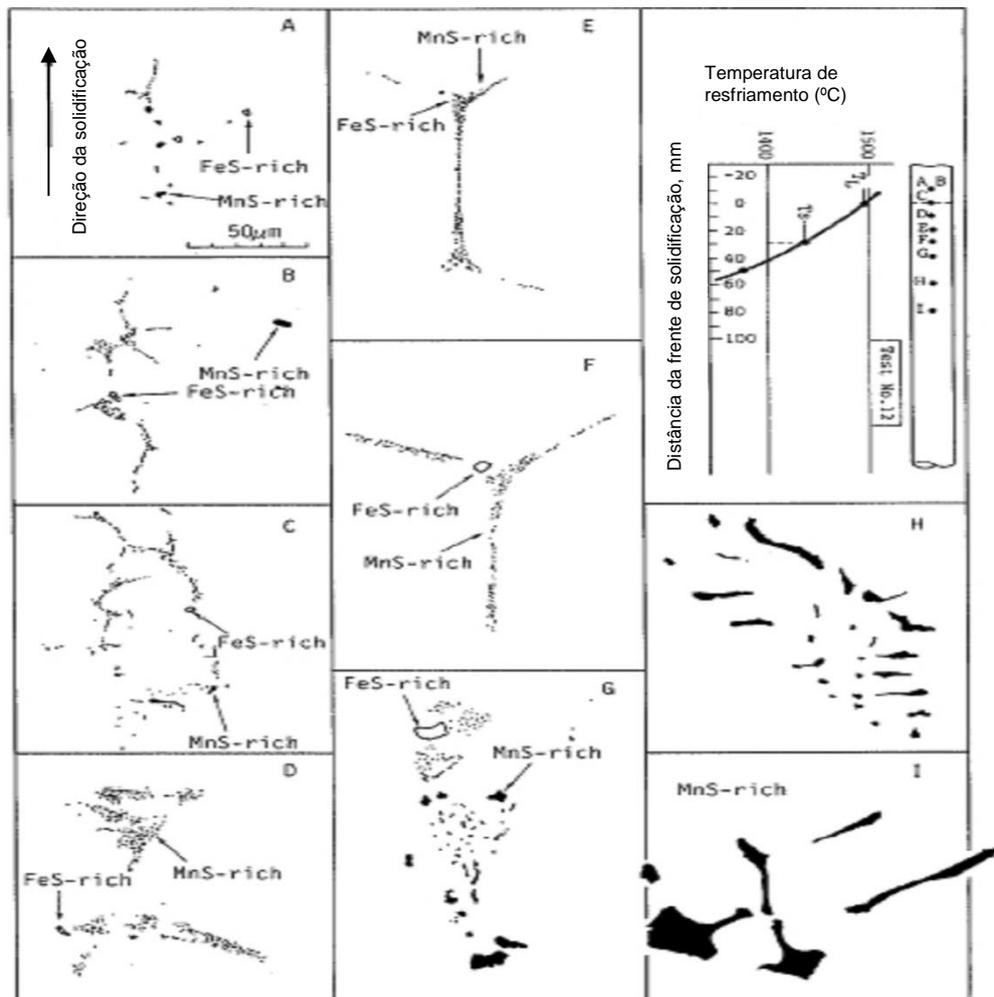


Fonte: Adaptado de YU HAO *et al.*, 2006.

### 3.4.1 Formação de sulfetos de manganês tipo II

Para se compreender a formação de sulfetos de manganês tipo II, o artigo de Imangubai (1994) que foi apresentado no subitem 3.2, analisa as inclusões de sulfetos de manganês observadas em um microscópio, sendo que, os resultados do teste estão ilustrados na figura 26. Visualiza-se que acima da temperatura liquidus tem-se pequenas inclusões de MnS e FeS na figura 26 (a). Estas são originadas por cristalização. Com a redução da temperatura vai ocorrendo o enriquecimento do líquido residual pelos de solutos (S.E.N), passando pela temperatura solidus, aumentando o tamanho das inclusões nas figuras 26 (b) a 26 (g). Nas temperaturas inferiores a 1400 °C ocorre o crescimento dos sulfetos, como indica as figuras 26 (h) até 26 (i).

Figura 26 - Inclusões de sulfeto ao redor da frente de solidificação Sol. / Líq. depois do resfriamento.



Fonte: Adaptado de IMANGUBAI, 1994

Na figura 26, o teor de enxofre da amostra é de 0,073 %. Há evidência que entre os braços dendríticos, o sulfeto eutético (tipo II) é predominante com sulfeto de ferro se sobrepondo ao sulfeto globular (tipo I), mais concentrado na região líquida, como se mostrou na figura 26 (a). No caso dos sulfetos dendríticos, a sua formação ocorre em fase sólida como pode ser visto na figura 27 a seguir. A sobreposição dos sulfetos de ferro ou manganês ocorre geralmente quando a temperatura de resfriamento é mais alta que a liquidus.

Os sulfetos de ferro podem ser observados em cada porção do aço com 0,073 %S, porém, não são observados na amostra com 0,053%S. A diferença pode estar relacionada à redução do FeS ao MnS por adição de manganês. Constatou-se que os sulfetos do eutéticos (tipo-II) crescem em temperaturas entre 1380 °C-1350 °C que é mais baixa que a temperatura solidus em 100 °C ou mais, como na figura 26 (h) e 26(i).

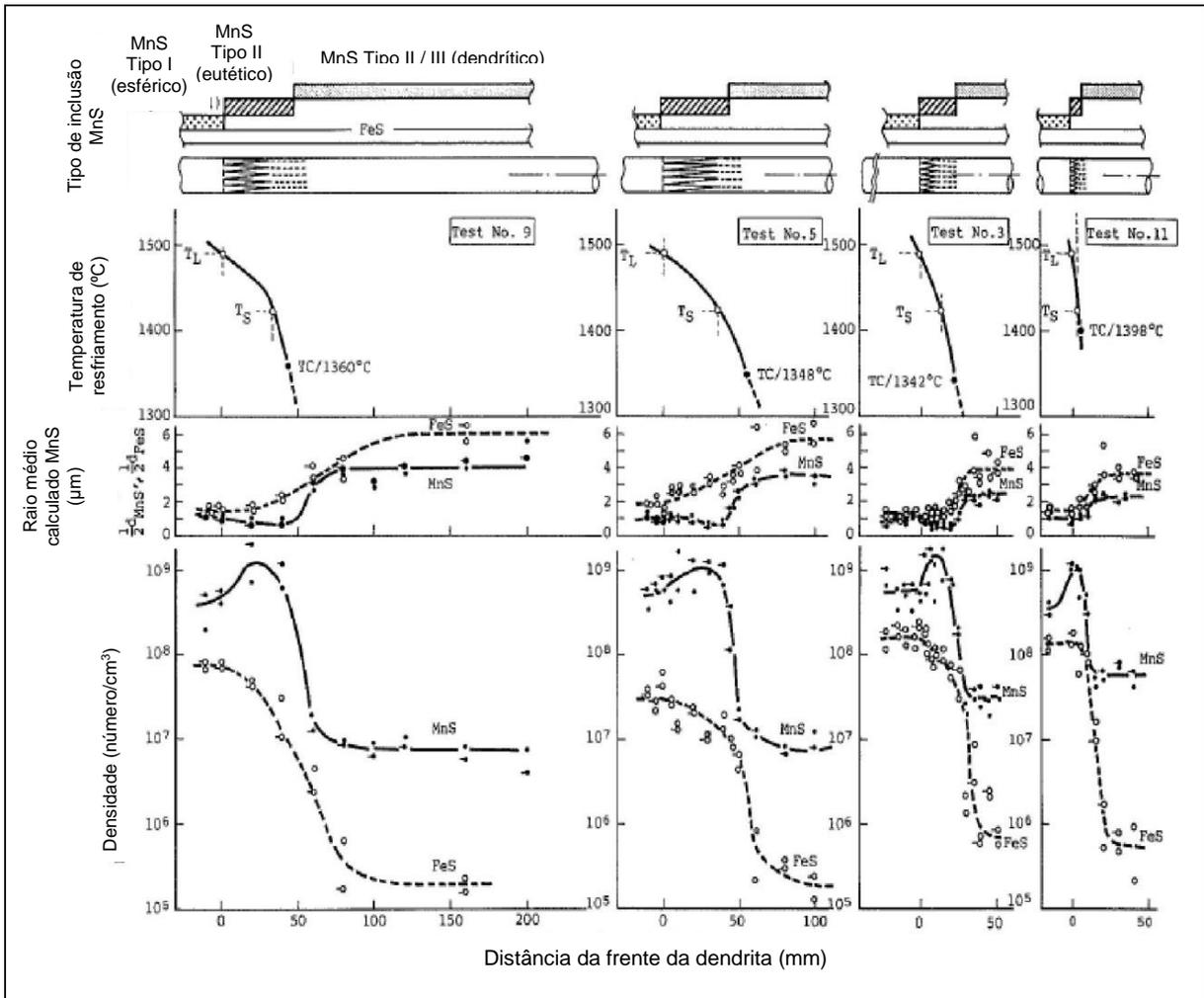
O processo de solidificação do sulfeto de manganês proposto por Imangubai, (1994) também é controlado pela composição química local e os parâmetros de solidificação locais.

De acordo com interpretação de outros autores, há sentido em relacionar as inclusões de MnS e FeS com a atividade do manganês ( $a_{Mn}$ ) na S.E.N. Se esta atividade for alta o bastante, a morfologia da inclusão tenderá forma chamada de dendrítica. Uma baixa atividade na S.E.N pode resultar no tipo eutético como demonstra a figura 26(d) a 26(f). Estas duas formações são do mesmo tipo segundo algumas classificações; no entanto; tem diferentes modos de precipitar, pois as inclusões do tipo eutética aparecem durante o resfriamento, não antes. Em aços onde a atividade do Mn é menor, ocorre uma distribuição inadequada de manganês, por isso, uma fase rica em FeS precipita. Este tipo de inclusão como um bloco ou esfera, pode ser angular (tipo III), mas pode não estar relacionada com a morfologia do FeS.

No que diz respeito à figura 27, foi analisado a influência da taxa de resfriamento na morfologia dos sulfetos de manganês. Verificou-se que uma maior taxa de resfriamento:

- Reduz o tamanho da dendrita,
- Diminuindo o raio do MnS de 4 ( $\mu\text{m}$ ) na menor taxa para 3 ( $\mu\text{m}$ ) na maior taxa,
- Aumenta a densidade de sulfetos de  $10^7 / \text{cm}^3$  para aproximadamente  $10^8 / \text{cm}^3$ .

Figura 27 - Inclusões de MnS em diferentes taxas de resfriamento.



Fonte: Adaptado de IMANGUBAI, 1994

Através deste tópico pode-se constatar que a presença de sulfetos do tipo II como hastes (Rod-like) ou colônias são mais comuns e quando os teores de enxofre são maiores. Dependendo também do teor de manganês, a tendência é a dos FeS reduzirem e aumentarem os MnS. Pode-se observar que com estes teores de S variando entre 0,053% e 0,075% em massa, o tamanho das partículas foram bem maiores (4 a 3  $\mu\text{m}$ ) do que em aços rolamento (0,2 a 0,6  $\mu\text{m}$ ) e aços SPHC (200 a 600 nm) do item anterior, cujo teor de S é controlado justamente para redução e melhor dispersão dos MnS.

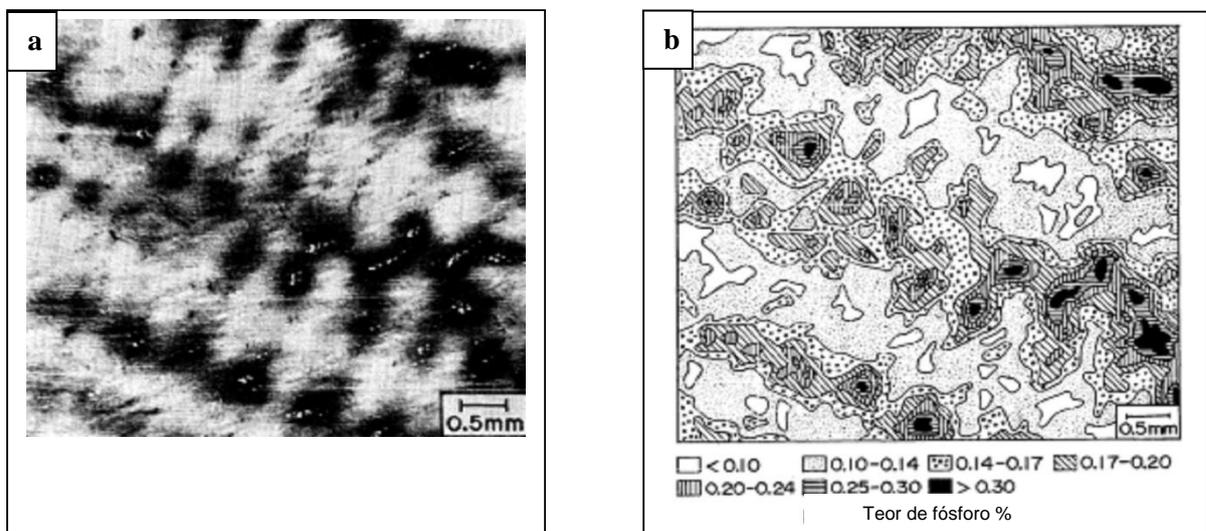
### 3.4.2 Formação de outros tipos de sulfetos

No trabalho realizado (ITO *et al.*, 1981), o qual será visto mais detalhadamente no item 3.5, foram considerados o sulfeto do tipo-I (globular), sulfeto do tipo-III (angular) e sulfeto do tipo-X (irregular), cujo conjunto destes é denominado sulfetos tipo-N. De acordo com o

experimento, a distribuição e os tipos de sulfetos estão relacionados com espaçamento interdendrítico. Para visualizar o local onde ocorreria a formação dos sulfetos, utilizou-se o fósforo que é segregado durante a solidificação. Este elemento segrega a diferentes concentrações a partir do braço dendrítico, funcionando como um indicador. Desta maneira, elaborou-se um mapa de isoconcentração de fósforo que varia na área mostrada da figura 28. Esta mesma área corresponde aos braços dendríticos (região clara) e o espaço entre eles (região escura) da figura 28 (a). De acordo com o levantamento de isoconcentração, os sulfetos do tipo II (eutético ou colônia) foram encontrados em regiões onde os índices de fósforo são mais altos (acima de 0,30 %), justamente no espaço interdendrítico. Já os sulfetos do tipo N são encontrados em maior quantidade em regiões onde o índice é mediano (0,17-0,20 %), correspondendo ao perímetro da dendrita.

Para compreender a formação dos sulfetos tipo N, concentrou-se a explicação nos sulfetos do tipo III, já que a do tipo X (irregular) é uma derivação do tipo III, e o tipo I tem número muito pequeno, sendo desconsiderado.

Figura 28 - (a) Microestrutura original. A região escura é o espaço interdendrítico. (b) Mapa de isoconcentração de fósforo no espaço interdendrítico.



Fonte: Adaptado de ITO *et al.*, 1981

Para explicar o processo, os autores deduziram que a formação deste tipo de inclusão ocorreria em material sólido. Então, partindo da ideia de que o enxofre tem uma menor solubilidade na austenita do que na  $\delta$ -ferrita, se uma reação peritética ocorre ( $\delta$ -ferrita + líquido  $\rightarrow$  austenita). Haverá a solidificação de muitos sulfetos precipitados na região da  $\delta$ -ferrita. O aço utilizado no estudo foi um com índice de carbono de 0,17% e de acordo com o diagrama de equilíbrio (Fe/C) cristaliza 83% de  $\delta$ -ferrita. Como o trabalho analisou o índice de fósforo como indicador da presença de MnS na região com índice a 0,20%; esta faixa ocupa 85% da

região escura da figura 28 (a). Coincidentemente nas regiões onde o índice de fósforo estava abaixo de 0,20% solidificou  $\delta$ -ferrita. O número de sulfetos tipo III é maior em regiões onde o índice fica em torno de 0,17% a 0,20% conforme figura 28 (b). A partir disto, considerou-se que a formação dos sulfetos tipo III ocorre a partir de uma reação peritética, isto é, são formados após a solidificação.

Portanto, este capítulo 3.4 foi importante para o entendimento da formação dos principais tipos de sulfetos de manganês, desde os mecanismos de formação a nível cristalino, passando a nano partículas no contorno de grão em aços com baixo teor de enxofre, até a formação daqueles de tamanho maiores que são objetos de estudo deste trabalho. Resumidamente conclui-se:

- Sulfetos do tipo I (globular) formam-se no estado líquido como na figura 26;
- Sulfetos do tipo II (eutético) das figuras 26 e 28 ocorrem no espaço interdendrítico;
- Os sulfetos tipo III precipitam em fase sólida.

### **3.5 Influência do enxofre e outros elementos de liga nos sulfetos de manganês**

Já foram apresentados nos tópicos anteriores, as principais morfologias encontradas de sulfetos de manganês, a influência do espaçamento interdendrítico na formação destes, assim como a sua termodinâmica e cinética de formação, inclusive sobre óxidos. Como foi discutido também, o enxofre tem um papel fundamental na morfologia dos MnS. Além disso, os elementos de liga são fundamentais para entendimento dos quesitos o qual este trabalho se propõe. Por isso, no estudo de ITO *et al* (1981) foram realizados ensaios para entender a interferência do teor de enxofre, taxa de resfriamento, temperatura de resfriamento na morfologia e distribuição dos sulfetos de manganês. No caso, as amostras de laboratório foram produzidas a partir de lingotes e adicionados outros elementos de liga para controle da composição. Os materiais foram fundidos em um cadinho de alumina com atmosfera de argônio. Depois de ser mantido durante duas horas sob temperatura de 1550 °C, o fundido foi deixado solidificar em direção única com uma taxa de resfriamento de 2 a 10 °C/cm. Cada amostra solidificou completamente abaixo de 1350 °C, reduzindo até temperatura ambiente por desligamento do forno. A composição química é dada conforme tabela 2.

Tabela 2 - Composição química das amostras de laboratório.

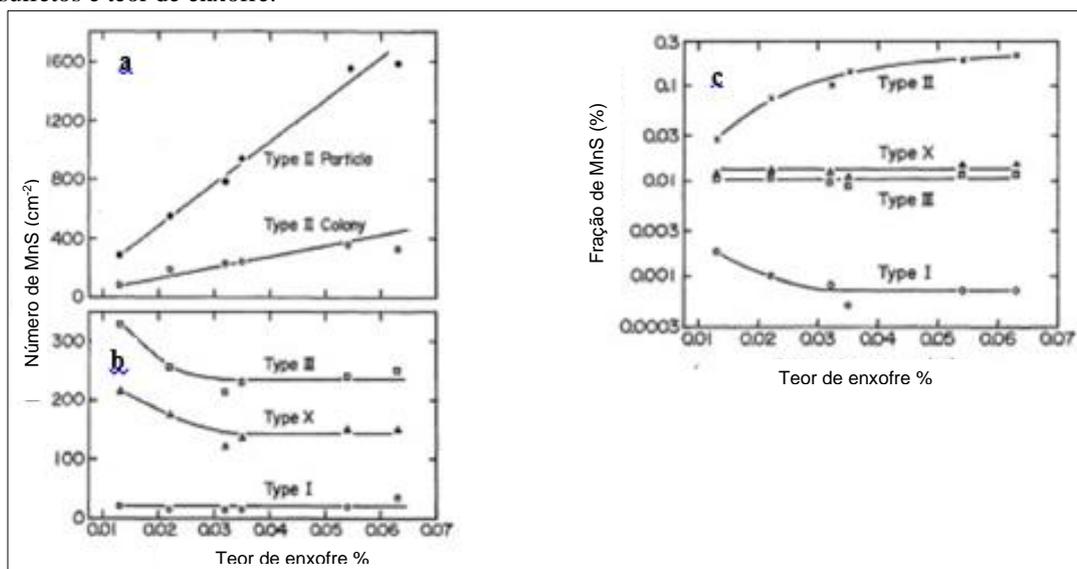
Aço	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Al %	O %	Tx resfriamento °C / cm
a	0,28	0,47	0,79	0,020	0,013~0,063	0,09	0,023	0,5
b	0,19	0,46	0,73	0,017	0,029	0,10	0,029	0,14~2,2
c	0,24	0,04	0,70	0,018	0,030	0,07	-	0,5
d	0,17	0,01	0,72	0,165	0,053	-	-	0,5

Fonte: Adaptado de ITO, *et al.*, 1981

A partir da amostra foi realizada uma impressão para observar os sulfetos de manganês com diâmetro acima de 2  $\mu\text{m}$ . Os sulfetos foram morfologicamente agrupados em sulfetos do tipo I (globular), sulfetos do tipo II (eutético), sulfetos do tipo III (angular) e sulfetos do tipo X (irregular). Os sulfetos do tipo I, III e X por apresentarem comportamentos semelhantes, como já mencionado, foram denominados sulfetos do tipo N.

De acordo com estudos da bibliografia de Ito *et al.* (1981) a transição dos sulfetos do tipo I para o do tipo II ocorre em índices de enxofre contendo entre 0,01% e 0,05%. Os efeitos do índice de enxofre no número e fração de MnS são mostrados nas figuras 29. Conclui-se que os sulfetos do tipo II em partículas (colônias) aumentam em número e fração de acordo com incremento do teor de enxofre. O experimento demonstrou que teores de S acima de 0,05 % o número de sulfetos em colônias se torna constante. No caso dos sulfetos do tipo III e X, o aumento do enxofre diminui a presença e fração destas inclusões, porém, partir de 0,03 % esta presença se torna constante. Os sulfetos do tipo I foram desconsiderados.

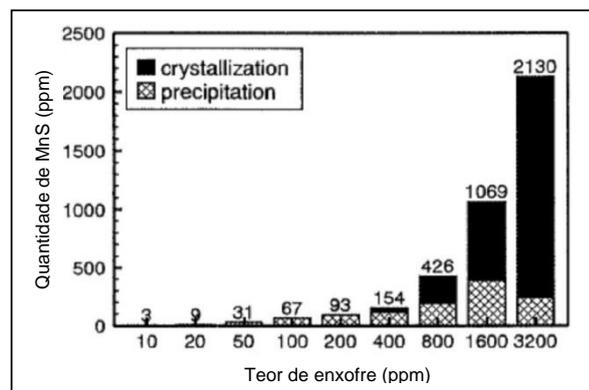
Figura 29 - (a) N° sulfetos tipo II e teor de enxofre, (b) N° de sulfetos tipo I, III e X e teor de enxofre (c) Relação fração de sulfetos e teor de enxofre.



Fonte: Adaptado de ITO, *et al.*, 1981

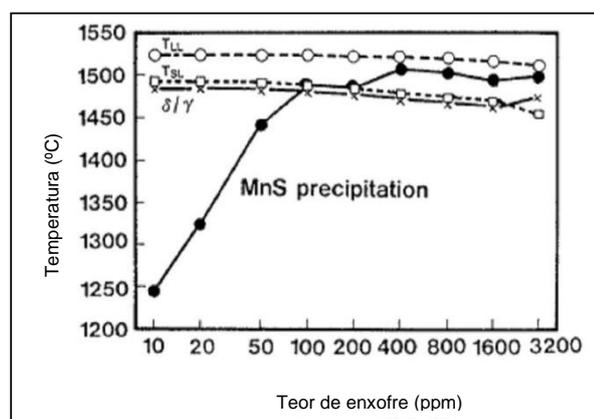
No trabalho realizado por Wakoh, Sawai e Mizoguchi (1996) que será visto mais detalhado no item 3.8.2, a formação de MnS como precipitado vai depender do índice de enxofre (ilustrado na figura 30). Nos baixos teores de enxofre, a precipitação é maior que a cristalização para formação das inclusões, porém, a partir de 400 ppm de S a cristalização começa a ser maior que a precipitação. Isto pode ser explicado, porque nos altos índices de enxofre, o produto de solubilidade  $[Mn][S]$  alcança níveis altos no líquido residual interdendrítico, favorecendo a cristalização. Foi considerada também a variação do teor de enxofre para determinar a temperatura de precipitação dos sulfetos de manganês. O gráfico desta abordagem está demonstrado na figura 31, onde também está representada a temperatura de transição  $\gamma \rightarrow \delta$ . Constata-se que a baixos teores de enxofre, isto é, menor que 100 ppm os precipitados formam-se na austenita a baixas temperaturas; entretanto; para teores superiores ao já indicado, a precipitação ocorre na ferrita-delta. Conclui-se que aumentando o teor de enxofre, há uma maior formação de sulfetos do tipo II, tornando a formação de sulfetos por cristalização a partir de 400 ppm.

Figura 30 - Variação da precipitação e cristalização em função da variação do teor de S.



Fonte: Adaptado de WAKOH *et al.*, 1996.

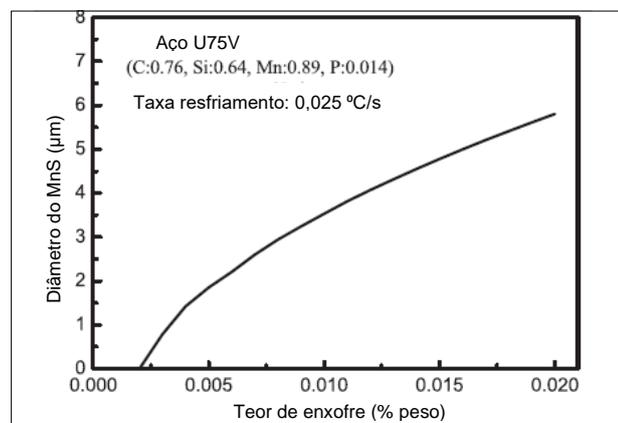
Figura 31 - Temperatura de precipitação em função da variação do teor de S.



Fonte: Adaptado de WAKOH *et al.*, 1996.

Também foi levada em consideração a abordagem de Sen Luo *et al.* (2017), porque utilizou um modelo de migrosegregação do enxofre, que está detalhado no referido artigo, considerando também o crescimento do espaço interdendrítico (Primary Dendritic Arm Space - PDAS). Através da figura 32, pode-se verificar que o enxofre quando está abaixo de 0,0024%, não há inclusões. Isto porque está abaixo do produto de solubilidade no espaço interdendrítico e concorda com o que foi dito por Wakoh *et al.* (1996). No entanto, quando este supera os 0,0024%, o excesso de enxofre precipita em forma de MnS, além de aumentar o tamanho da inclusão com o teor de S, como foi mostrado na figura 26 anteriormente.

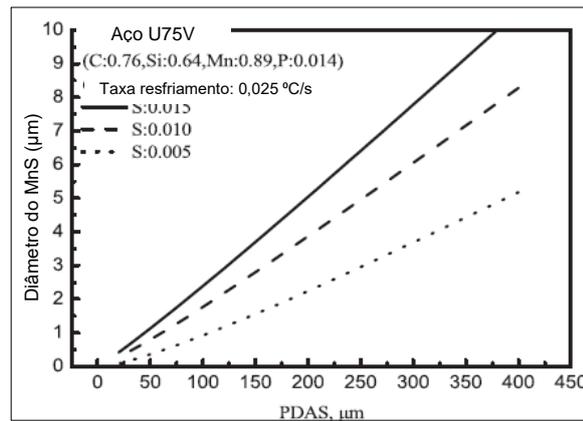
Figura 32 - Efeito do enxofre no tamanho da inclusão do MnS.



Fonte: Adaptado de SEN LUO *et al.*, 2017.

Se for analisado o tamanho dos PDAS e o teor de enxofre no tamanho da inclusão, percebe-se na figura 33 que se mantendo o teor de enxofre, à medida que cresce as dendritas, há um enriquecimento do líquido no espaço interdendrítico, levando ao coalescimento e precipitação dos sulfetos de manganês. Da mesma forma, mantendo o tamanho do PDAS e aumentando o teor de enxofre, o mesmo resultado é apresentado. Assim, para uma redução do tamanho do MnS, é necessário um refinamento da microestrutura e uma redução dos níveis de enxofre em aços U75V. Estes resultados, guardados os diferentes materiais e métodos de ambos os trabalhos, estão em concordância com o que foi apresentado na figura 26 (IMAMGUBAI, 1994), pois a tendência com aumento do espaçamento dendrítico é um aumento no diâmetro médio da inclusão.

Figura 33 - Efeito das PDAS e do teor enxofre no tamanho das inclusões de MnS.



Fonte: Adaptado de SEN LUO *et al.*, 2017

### 3.5.1 Modelo para cálculo do diâmetro médio das inclusões

Para definir como variava o diâmetro médio das inclusões de sulfetos, Diederichs e Bleck, (2006), propuseram um modelo que leva em consideração a composição química inicial; a temperatura liquidus ( $T_L$ ) e solidus ( $T_S$ ); o espaço dendrítico primário ( $\lambda_1$ ) e secundário ( $\lambda_2$ ). Para isso, foram analisadas diversas teorias para embasamento teórico do artigo, sendo que, testes experimentais comprovaram a eficiência do modelo. No entanto, o interesse nesta seção está em apresentar o modelo como ferramenta do cálculo do diâmetro médio destas inclusões, o aprofundamento das informações pode ser encontrado no artigo referido. O método pode ser sucintamente descrito da seguinte forma:

1. Primeiro calcula-se a temperatura liquidus ( $T_L$ ) e solidus ( $T_S$ ) de acordo com a composição química inicial. À medida que a temperatura reduz, deve-se definir se o início da cristalização será austenítica ou delta ferrítica. No caso do segundo calcula-se também a temperatura de transformação  $\delta \rightarrow \gamma$ .
2. Calcula-se a fração sólida através do espaço dendrítico primário ( $\lambda_1$ ) e secundário ( $\lambda_2$ ), sendo que, o  $\lambda_2$  vai depender do estado cristalino, isto é, austenita ou ferrita delta.
3. Por último, calcula-se o produto de solubilidade local e comparando-o com o produto de solubilidade do atual estado cristalográfico (austenita ou ferrita delta). Caso haja supersaturação, o diâmetro da inclusão é calculado.

Os autores demonstraram a validade do modelo através de um experimento, onde foram preparadas amostras de aço com composição química definida e solidificação controlada. Logo após as amostras foram analisadas no MEV e os diâmetros das inclusões medidas. Observou-se que o modelo é melhor ajustado para teores de enxofre de 0,03% em

massa e 1,0% em manganês, pois houve boa correlação do diâmetro das inclusões medidas experimentalmente com o diâmetro calculado pelo modelo.

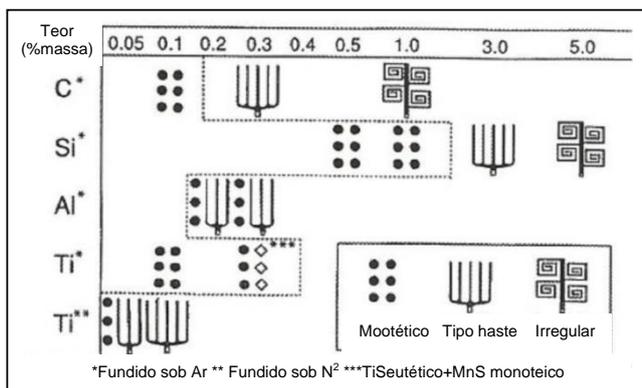
### **3.5.2 Influência dos elementos de liga nos sulfetos de manganês**

Além das variáveis já apresentadas para se compreender a morfologia dos sulfetos de manganês, seu tamanho e distribuição; é necessário analisar a influência dos elementos de liga nestes quesitos. Para fins deste estudo, serão analisados o C, Si, Al, Ti e Ca. A utilização dos elementos de liga e os processos de desoxidação contribuirão para o entendimento da formação de inclusões óxidos. Estes servirão como substrato para precipitação de MnS, cujo, o tema é um dos objetivos deste trabalho.

#### **Influência do Ti e Al**

Baseado nos procedimentos já descritos no item 3.1, foi verificado nas amostras contendo o alumínio (sob atmosfera de Ar) e titânio (sob atmosfera de N<sub>2</sub>), a presença de sulfetos do tipo dendríticos, eutético (tipo II) e angular (tipo III) (OIKAWA *et al.*, 1995). Já os sulfetos do tipo monotéticos foram encontrados na presença de titânio, porém, fundido sob atmosfera de Argônio. As diferenças entre as morfologias observadas nos dois casos podem ser explicadas da seguinte forma: no caso das amostras contendo Ti (sob atmosfera de N<sub>2</sub>) e amostras contendo Al (sob atmosfera de Ar), ocorre a formação de TiN e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes servirão como sítios nucleantes catalisando a formação do MnS, promovendo a cristalização primária deste. As partículas sólidas como o TiN e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são mais eficientes como nucleantes que as partículas líquidas, porque estas partículas sólidas têm baixa solubilidade e altos pontos de fusão, favorecendo assim, a nucleação heterogênea do MnS. No caso de atmosferas de Ar, somente óxidos do tipo TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> são formados e combinados com MnO, produzindo compostos de baixa temperatura de fusão. Como resultado, em amostras contendo Ti sob atmosfera de Ar, óxidos são formados primeiro agindo como nucleantes do MnS. De modo a visualizar melhor a interferência na morfologia dos sulfetos, foram feitos quadros demonstrando a variação do percentual em massa dos elementos e a variação da morfologia. Deve-se considerar que neste caso trata-se de uma amostra (a) contendo Fe-1% Mn-0,3% S em massa. Na figura 34, o Al facilita a formação de sulfetos monotéticos e eutéticos (tipo II), já o Ti sob atmosfera de Ar forma apenas sulfetos monotéticos.

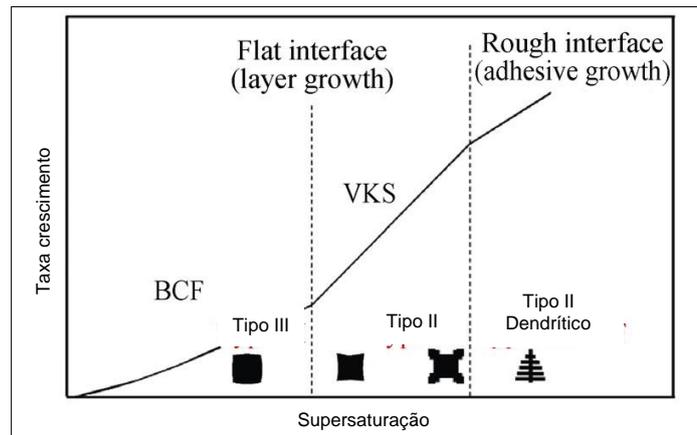
Figura 34 - Influência dos elementos de liga na formação dos sulfetos da amostra (a).



Fonte: Adaptado de OIKAWA *et al.*, 1995

Analisando o trabalho (MENG-LONG *et al.*, 2015) que utilizou adição de diferentes teores de alumínio de 0,034; 0,044 e 0,052% em massa nas amostras com diferentes taxas de resfriamento. A formação das inclusões de MnS eutéticas e derivadas são determinadas pelas condições de crescimento desde a nucleação até a solidificação. Portanto, a taxa de resfriamento e o teor de Al afetam a reação de precipitação, crescimento e morfologia das inclusões de MnS. De acordo com seu artigo, os diferentes crescimentos das inclusões e consequentemente suas morfologias estão relacionadas com a supersaturação, além das atividades do Mn e S, como já foi descrito anteriormente. Baseado em outros estudos, como se observa da figura 35, a morfologia dos sulfetos de manganês vai depender da taxa de crescimento e da supersaturação. Esta vai se modificando, à medida que avança a supersaturação, de forma angular para dendrítica, sendo que, os mecanismos de crescimento em diferentes direções podem transformar de uma simples inclusão de MnS para uma do tipo irregular. Além disso, a variação do alumínio também influenciou na média e distribuição de diâmetro, em amostras resfriadas em água e ao forno. Porém, naquelas ao forno, a média de tamanho reduz bruscamente com o aumento do alumínio solúvel ( $Al_s$ ). Quando as taxas de resfriamento são da ordem de  $0,24 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  (resfriados ao forno), o efeito do Al aparece com mais veemência na precipitação e crescimento do MnS. Como já comentado em 3.3 e será aprofundado mais detalhadamente no item 3.8, o  $Al_2O_3$  pode funcionar como sítio de nucleação para inclusões de MnS. No entanto; menos de 5% das inclusões do MnS do estudo possuíram a presença de  $Al_2O_3$  como nucleante.

Figura 35 - Diagrama esquemático mostrando relação entre supersaturação e taxa de crescimento resultando em diferentes morfologias

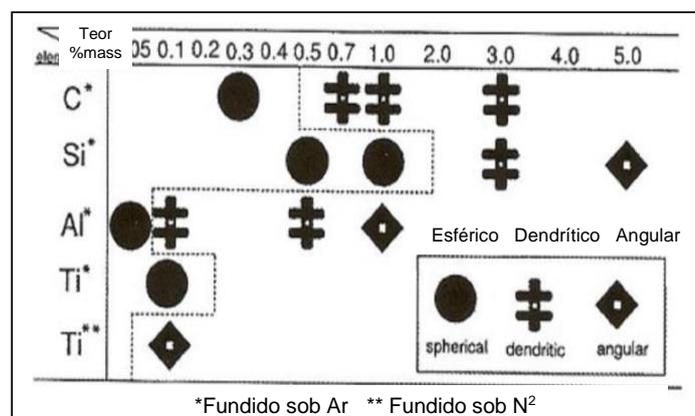


Fonte: Adaptado de MENG-LONG *et al.*, 2015

### Influência do C e Si

Os sulfetos do tipo eutético (tipo II), dendrítico, angular (tipo III) e eutético irregular foram observados em amostras que continham C e Si. Uma explicação que pode ser dada é que o C e Si reduzem a temperatura de fusão do Fe e aumentam a atividade do enxofre (OIKAWA *et al.*, 1995). A utilização de C e Si faz com que o ponto eutético se locomova para perto do ferro no diagrama binário da figura 13 do subitem 3.3.1, aumentando a possibilidade da formação de sulfetos do tipo eutéticos irregular. Na figura 36 trata-se da amostra (b) Fe-2,5% Mn - (1,0-1,7) % S. No quadro os 0,7 % de C em massa formam sulfetos dendríticos e o Si em torno de 0,5% em massa forma sulfetos esféricos.

Figura 36 - Influência dos elementos de liga na formação dos sulfetos da amostra (b).



Fonte: Adaptado de OIKAWA *et al.*, 1995

## Influência do Ca

No artigo de Imagumbai (1994) visto no item 3.4.2, o cálcio é analisado como elemento de refino em aço. Este elemento será considerado neste trabalho, a fim de estudar como o cálcio pode ser um redutor no índice de enxofre e conseqüente redutor na formação dos sulfetos de manganês pela formação de CaS.

O cálcio, assim como outros elementos, é ejetado no líquido residual existente entre as dendritas. Formam-se precipitados, entre eles destacam-se o óxido de cálcio (CaO) e o sulfeto de cálcio (CaS). A formação do CaO ocorre juntamente com a formação de óxidos de alumínio e de silício, sendo que a concentração de oxigênio inicial é encontrada nas inclusões como a soma destes óxidos  $\rightarrow [O]_0 \sim [O]_{CaO} + [O]_{Alumínio-silicato}$

Então, o oxigênio retirado do fundido como CaO é supressor da formação de óxidos de alumínio e silício. Por isso, o Coeficiente Percentual de Oxigênio (OPC) que relaciona o oxigênio como inclusão de CaO pelo oxigênio inicial é dado pela equação (12):

$$OPC = [O]_{CaO} / [O]_0 \dots \dots \dots (12)$$

Da mesma forma, a concentração de enxofre inicial no aço líquido pode ser deduzida como a soma das concentrações de sulfetos de Ca e Mn.  $[S]_0 \sim [S]_{CaS} + [S]_{MnS}$ .

Neste caso o CaS atua como um supressor da formação de MnS, por isso, a razão de enxofre que é retirado como inclusões de CaS e o enxofre inicial é denominado Coeficiente Percentual de Enxofre (SPC) que pode ser visto na equação (13):

$$SPC = [S]_{CaS} / [S]_0 \dots \dots \dots (13)$$

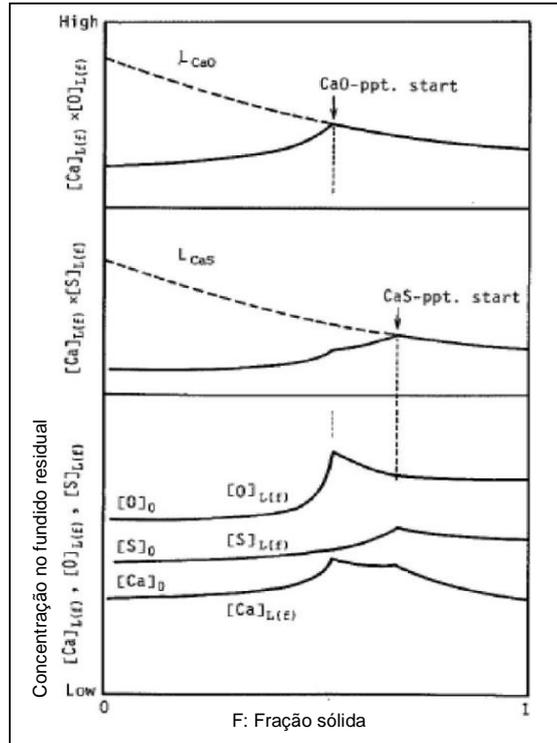
A partir da consideração que as precipitações do óxido e sulfeto não são independentes, mas há uma influência mútua, e qualquer precipitação de uma inclusão reduz o nível da concentração de cálcio no fundido residual, não pode ser descartado, já que, o volume residual é muito pequeno. Assim, constatou-se que deveria ser analisado o equilíbrio químico para definir a precipitação dos óxidos e sulfetos além do OPC e SPC. Foram deduzidas equações que podem ser abordadas de forma mais detalhada no artigo. Este trabalho considerou apenas o produto de solubilidade para formação do óxido de cálcio e sulfeto de cálcio dado por:

$$L_{CaO} = [Ca]_{L(f)} \cdot [O]_{L(f)} \dots \dots \dots (14)$$

$$L_{CaS} = [Ca]_{L(f)} \cdot [S]_{L(f)} \dots \dots \dots (15)$$

Os produtos de solubilidade  $L_{CaO}$  e  $L_{CaS}$  são para o líquido residual S.U.C (célula unitária de solidificação) a fração sólida ( $f$ ). Em geral o produto de solubilidade diminui com a redução da temperatura ou aumento de ( $f$ ). A figura 37 descreve este comportamento.

Figura 37 - Variação do produto de solubilidade de acordo com a fração sólida.



Fonte: Adaptado de IMAGUMBAI (1994).

Através do gráfico da figura 37 observa-se que a concentração inicial de oxigênio  $[O]_0$ , enxofre  $[S]_0$  e cálcio  $[Ca]_0$  vai aumentando, pois o volume de líquido residual vai diminuindo. A partir de uma dada temperatura de resfriamento ou ( $f$ ), o cálcio começa a reduzir sua concentração, pois inicia a formação do CaO seguido de nova redução pela formação do CaS. Por isso, verifica-se que o início da precipitação do CaO inicia antes do CaS. Verificou-se que à medida que a  $[\%Ca]_0$  aumenta há uma tendência maior de precipitação de CaO e CaS. Pode-se deduzir também que o enxofre como CaS retira mais cálcio do líquido residual que oxigênio como CaO, porém como foi visto, este precipita antes. Além disso, o CaS pode funcionar como um supressor de MnS à medida que uma maior quantidade de cálcio é adicionada.

Assim, como foi discutido neste item, os elementos de liga como Al e Ti modificam a morfologia dos MnS para eutético tipo haste e irregular eutético, assim como, o C e Si para dendrítico e angular. O Cálcio pode funcionar como um supressor dos sulfetos de manganês, sendo que este elemento será aprofundado no subitem 3.8.3.

### 3.6 Variáveis dos processos industriais para formação dos sulfetos de manganês

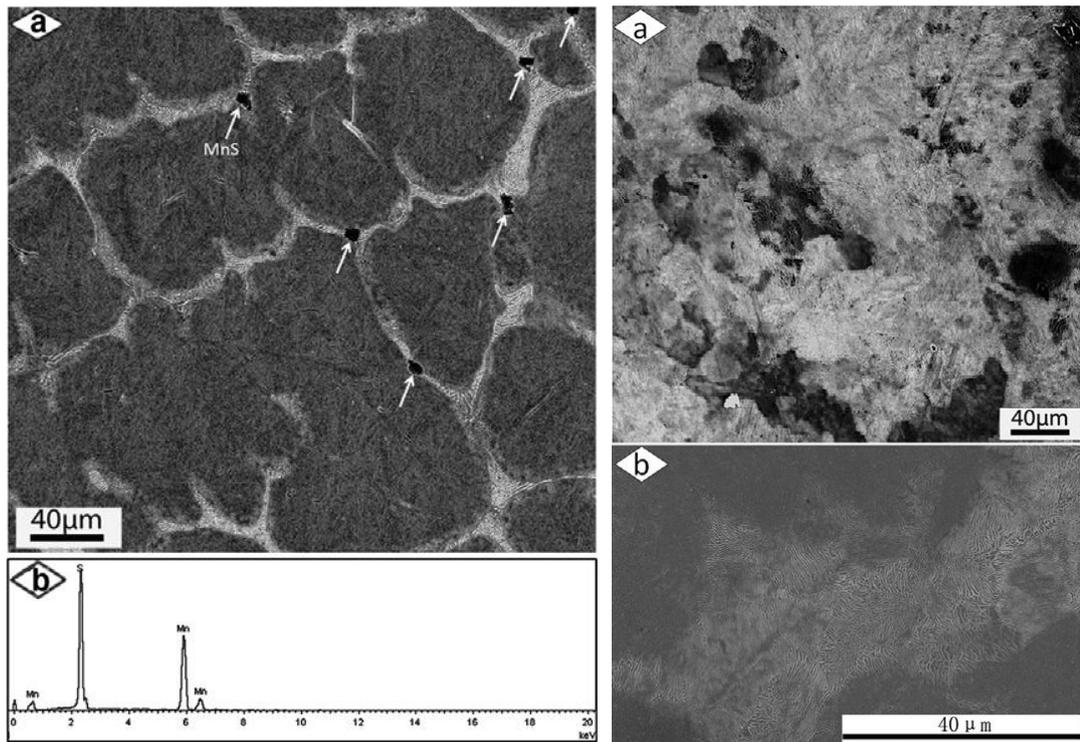
Esta revisão até o momento foi direcionada aos aspectos microestruturais, composição química e de termodinâmica que influenciam nas morfologias, tamanhos e distribuição dos sulfetos de manganês. Isto foi apresentado com o intuito de estruturar uma base de conhecimento para uma compreensão de como o processo de produção do aço interfere nos tópicos de interesse deste trabalho. Baseados no estudo de outros autores em que serão analisadas as variáveis industriais que interferem na formação destas inclusões. O objetivo é mostrar como estes MnS se formam e se comportam na rota produtiva do aço, desde sua formação no banho metálico, solidificação, (taxa de resfriamento e controle da temperatura de lingotamento contínuo), laminação e tratamento térmico. A abordagem é a sua morfologia, tamanho e distribuição durante o processo. Na etapa de metalurgia da panela, em que os processos de desoxidação e composição de escória interferem na formação dos óxidos, será visto a parte no item 3.7, pois estes servem como sítios de nucleação destes sulfetos de manganês, linha de interesse também deste trabalho.

#### 3.6.1 Sulfetos de manganês no banho metálico

Apesar da maioria dos sulfetos de manganês formarem no final da solidificação no espaço interdendrítico, os mesmos podem precipitar em óxidos que se formam no metal líquido ou por cristalização como indicou Wakoh, Sawai e Mizoguchi (1996). O controle destas inclusões se faz necessário para diversos tipos de aço, pois interferem nas propriedades mecânicas. Por isso, se têm buscado a redução destas inclusões não metálicas no banho metálico em processos tradicionais como agitação eletromagnética, borbulhamento e filtração. No entanto, estes não são tão eficazes na remoção de inclusões menores que  $20\ \mu\text{m}$  (X.F. ZHANG *et al.*, 2013). Assim, o referido artigo acima propôs o uso de pulsos elétricos no aço fundido, a fim de que haja um maior controle no tamanho e distribuição dos sulfetos de manganês. Para isso, foi utilizado um aço preparado em forno a indução, mantendo-se durante 1h sobre temperatura de fusão, seguido de resfriamento no forno até temperatura ambiente. A composição do aço é de (massa%) 0,74 C; 0,27 Si; 0,99 Mn; 0,019 S; 0,016 Cr; e 0,015Ni. Prepararam-se duas amostras: uma sem pulsos elétricos no fundido (grupo 1); outra com pulsos com frequência de 1 Hz, duração de  $20\ \mu\text{s}$  e densidade de corrente elétrica de  $1,2 \times 10^5 \text{Am}^{-2}$  (Grupo 2). As amostras metalográficas analisadas por MEV e via EDS, mostraram que as inclusões de MnS sem pulso elétrico ficaram entre 5 a  $15\ \mu\text{m}$ , tendo forma esférica ou

angular como mostram as figuras 38 (a) e sua composição por EDS 38 (b). Contudo, nas amostras que receberam os pulsos elétricos, as inclusões desapareceram e dispersaram da matriz, se instalando e se agregando na superfície, de formas irregulares e tamanhos maiores, de 13 a 35  $\mu\text{m}$ , como mostraram as figuras 38 (c) e 38 (d).

Figura 38 - (a) MnS em aço sem tratamento com pulsos elétricos, (b) Análise de EDS, (c) Superfície de aço tratado com pulsos elétricos, (d) Matriz de aço tratado com pulsos elétricos.

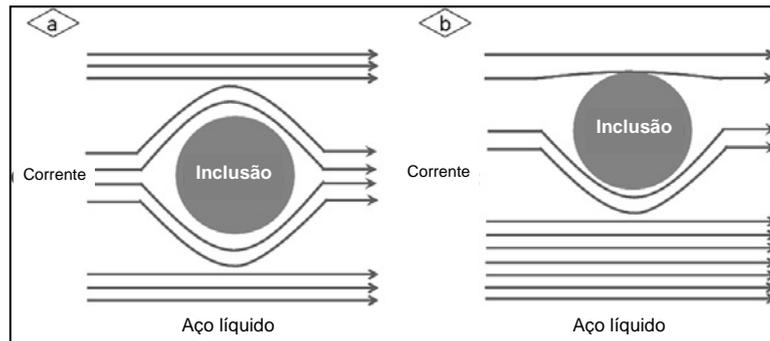


Fonte: Adaptado de X.F. ZHANG *et al.*, 2013

Os dados estatísticos mostraram que a quantidade de inclusões sem pulsos elétricos foi de 15 com tamanho médio de 9  $\mu\text{m}$  em uma área de 0,291  $\text{mm}^2$ . Nas amostras que receberam os pulsos, não foram encontradas inclusões na matriz, somente na superfície, onde foram contadas 47 com tamanho médio de 18  $\mu\text{m}$  na mesma área de 0,291  $\text{mm}^2$ .

A explicação dada é que pelas inclusões possuem uma condutividade  $10^3$  menor que o aço líquido, a tendência para reduzir a energia livre é que a corrente elétrica passe pela menor superfície da inclusão possível, pois a condutividade é maior que na parte interna. Desta forma as inclusões são expulsas do metal líquido para próximo da superfície, reduzindo a energia livre, aumentando a corrente elétrica, como mostra a figura 39.

Figura 39 - Distribuição das linhas de corrente elétrica no metal líquido contendo inclusões na (a) matriz (b) próximo a superfície.



Fonte: Adaptado de X.F. ZHANG *et al.*, 2013

Desta forma, o artigo demonstrou que o uso do pulso elétrico é um processo a desenvolver-se, tendo menor custo energético e alternativo aos convencionais como remoção eletromagnética e borbulhamento de argônio. Ficou demonstrado não só a limpeza na matriz, mas também que as inclusões de MnS aumentaram de tamanho e quantidade por se concentrar na superfície.

Como já foi comentado, a formação dos sulfetos de manganês em aços com alto teor de enxofre como o aço resulfurado, objeto de estudo deste trabalho, já ocorre precipitação destas inclusões de MnS no banho metálico, indicados na figura 31 (WAKOH *et al.*, 1996). Além disso, outro fator que propicia a precipitação dos MnS são os óxidos que como foi dito, terá um capítulo à parte. Portanto, a influência do processo de metalurgia da panela e o banho metálico na formação dos sulfetos de manganês serão aprofundados no tópico 3.8 adiante.

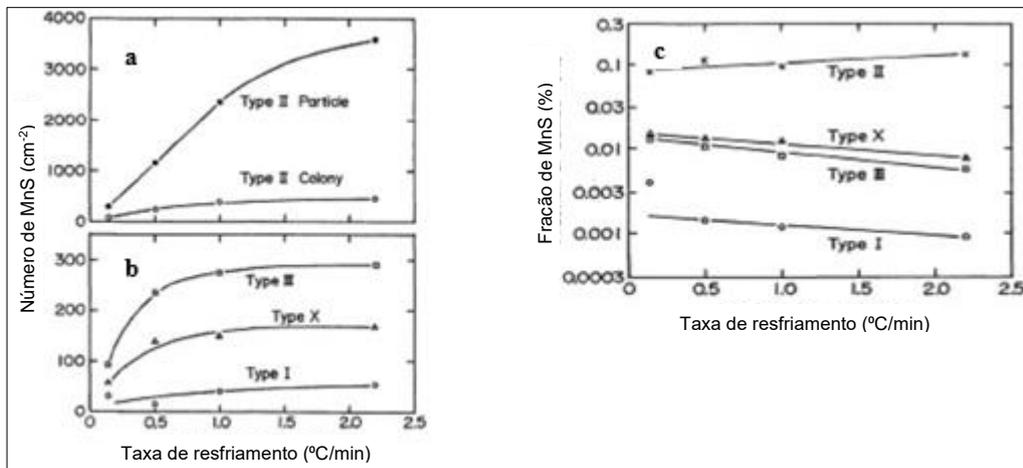
### 3.6.2 Influência do processo de solidificação nos sulfetos de manganês

O processo de solidificação do aço é influenciado pelo processo de resfriamento do aço e conseqüentemente atua na formação dos sulfetos de manganês que se formam quando a fração sólida está acima de 90%. Por isso, para compreender o processo de resfriamento do aço líquido até a solidificação, será apresentado neste tópico a influência da taxa de resfriamento, a temperatura de resfriamento e a microsegregação na formação e tipos de MnS. Desta forma será aprofundado como estas variáveis interferem na formação destas inclusões no processo industrial de lingotamento contínuo.

## Influência da taxa de resfriamento na morfologia, tamanho e distribuição dos MnS

Os efeitos da taxa de resfriamento, de acordo com Ito *et al.* (1981), sobre cada tipo de sulfeto pode ser acompanhado na figura 40 (a) e 40 (b). O número de sulfetos tipo II em partículas aumentam bastante com a elevação da taxa de resfriamento, da mesma forma os sulfetos do tipo II colônia têm um incremento, porém de forma mais discreta. O número de sulfetos do tipo I, III e X cresceu com a elevação da taxa de resfriamento. Quanto à fração de sulfetos do tipo II houve aumento com a taxa de resfriamento, no entanto, os sulfetos do tipo I, III e X reduziram, o que indica que eles possuem o mesmo comportamento.

Figura 40 - (a) N° sulfetos tipo II e taxa de resfriamento, (b) N° de sulfetos tipo I, II e X e taxa de resfriamento, (c) Relação fração de sulfetos e taxa de resfriamento



Fonte: Adaptado de ITO *et al.*, 1981

O trabalho de Meng-long *et al.* (2015), já citado no item 3.5 e figura 36, apresenta um estudo de diferentes teores de alumínio e taxas de resfriamento na formação de inclusões de sulfetos de manganês. Foram produzidas amostras laboratoriais de aço conforme composição química da tabela 3, em forno vertical resistivo. As amostras foram resfriadas ao forno (FC), resfriadas em água (WC) e por último resfriamento ao ar (AC), com diferentes teores de alumínio solúvel ( $Al_s$ ) para desoxidação, mostradas na tabela. As inclusões de sulfetos foram analisadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química por EDS. Além disso, foram analisadas inclusões em três dimensões, a partir de amostras preparadas por eletrólise.

Tabela 3 - Composição química das amostras, tipo de resfriamento e teor Als.

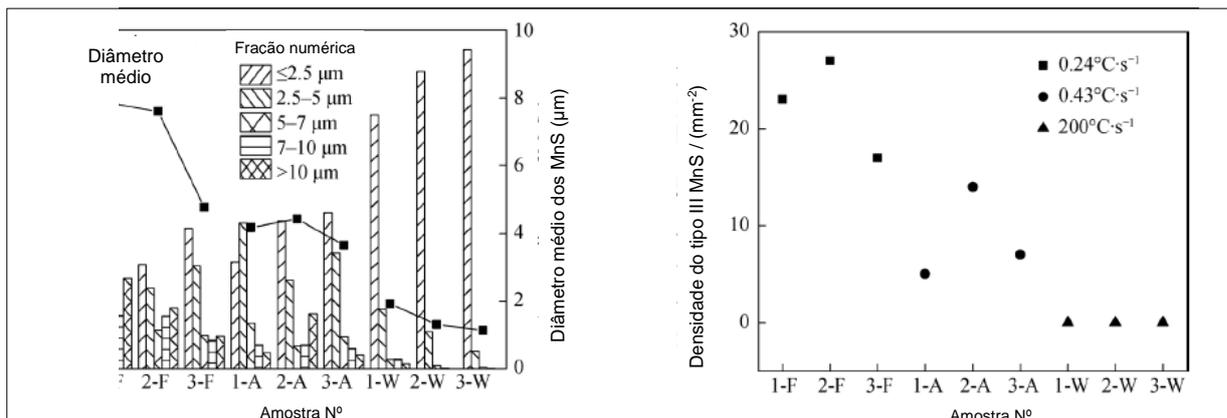
C	Si	Mn	P	S	Als	V	T.O	N
0,45	0,45	1,36	0,035	0,055	0,019	0,10	0,0011	0,0068

Amostra No.	Modo de resfriamento	Teor Als/peso%
1-F	FC	0,034
1-A	AC	0,034
1-W	WC	0,036
2-F	FC	0,044
2-A	AC	0,044
2-W	WC	0,044
3-F	FC	0,052
3-A	AC	0,052
3-W	WC	0,052

Fonte: Fonte: Adaptado de MENG-LONG *et al.*, 2015.

As inclusões encontradas foram do tipo II-haste (rod-like), principalmente no contorno de grão. Estas inclusões tipo colônias de MnS se formaram em amostras resfriadas a água e ar (WC e AC) com taxas de resfriamento de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  e  $0.43\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  respectivamente (taxas deduzidas por elementos finitos, devida a dificuldade de medição). A influência do Als nestas amostras não foi substancial. No entanto, naquelas produzidas no resfriamento ao forno (FC) com taxa  $0,24\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ , há uniformidade na distribuição dos sulfetos do tipo III (MENG-LONG *et al.*, 2015). A figura 41 do artigo mostra o efeito do Als em conjunto com a taxa de resfriamento.

Figura 41 – (a) Taxa de resfriamento e Als x tamanho do MnS, (b) Taxa de resfriamento e Als de x N° de MnS.



Fonte: Adaptado de MENG-LONG *et al.*, 2015.

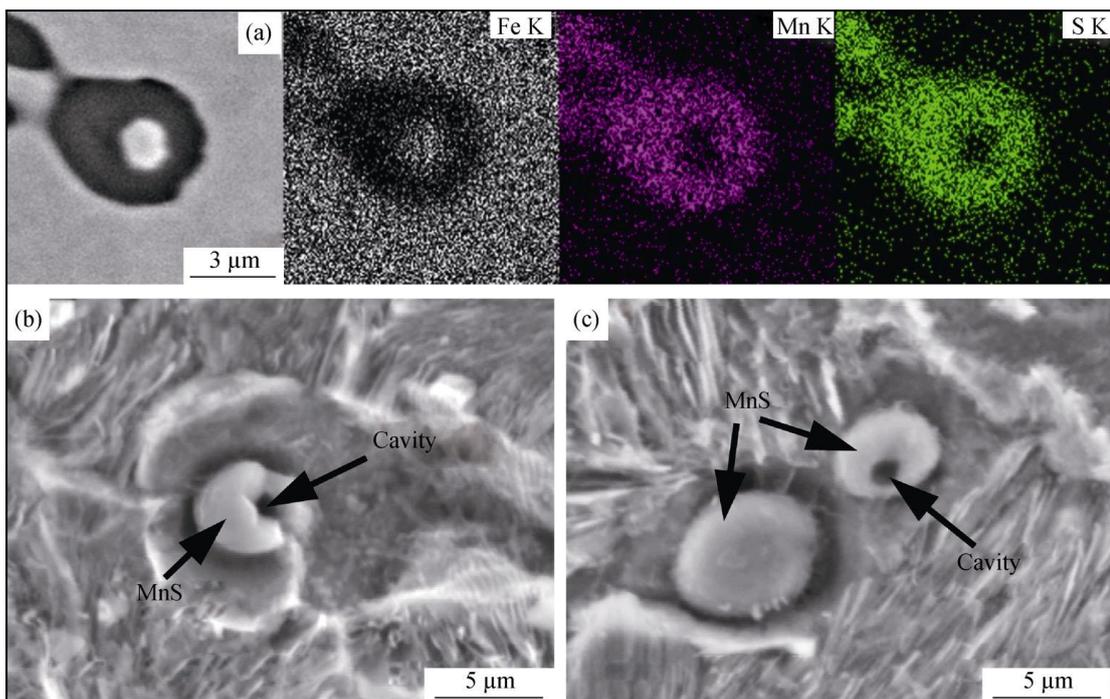
Com o aumento da taxa de resfriamento o tamanho médio das inclusões de MnS diminuiu; enquanto o número de fração com diâmetro  $\leq 2,5\text{ }\mu\text{m}$  aumentou. Quando a taxas de resfriamento são altas, na ordem de  $200^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  (resfriadas em água), o tempo para reação eutética fica limitado, reduzindo assim, o número de MnS por área, como mostra a figura

41(b). Desta forma, a atividade do Mn e S tem que ser alta no líquido residual, aumentando a concentração residual destes. Alcançada a supersaturação, ocorre um agrupamento de sulfetos de manganês do tipo II- hastes que formam inclusões de forma dendrítica.

Meng-long *et al.* (2015) considerou sulfetos do tipo III aquelas maiores que  $3 \mu\text{m}$ , baseado na observação por microscopia eletrônica de varredura. Estes sulfetos tipo III são mostrados na figura 41 (b). Constatou-se que aumentando a taxa de resfriamento, houve uma redução do número deste tipo de inclusão como foi mostrado por Ito *et al.* (1981) na figura 40 acima. Não apareceram estes tipos em amostras resfriadas a água (WC). No caso para formação de inclusões do tipo I globular, o estudo de Meng-long *et al.* (2015), demonstrou que estas foram formadas nas taxas de resfriamento maiores de  $200 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  e  $0.43 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  para amostras WC e AC, respectivamente.

No que se refere a morfologia, as inclusões obtidas por eletrólise (figura 42 (a)) e analisada via EDS, mostram que há uma quantidade de Fe no núcleo, mas devidos às altas taxas de resfriamento de AC e WC, não há tempo suficiente para dissolver Fe no MnS líquido que precipita durante a solidificação. Portanto, pela erosão do Fe na revelação da inclusão por eletrólise, forma-se uma cavidade como mostra as figuras 42 (b) e (c). Geralmente estas inclusões tipo I são maiores que  $5 \mu\text{m}$  (MENG-LONG *et al.*, 2015).

Figura 42 – Morfologia MnS tipo I globular monotético com núcleos de Fe (eletrólise): (a) Mapeamento por EDS do MnS (b) e (c) MEV mostrando cavidades nas inclusões.

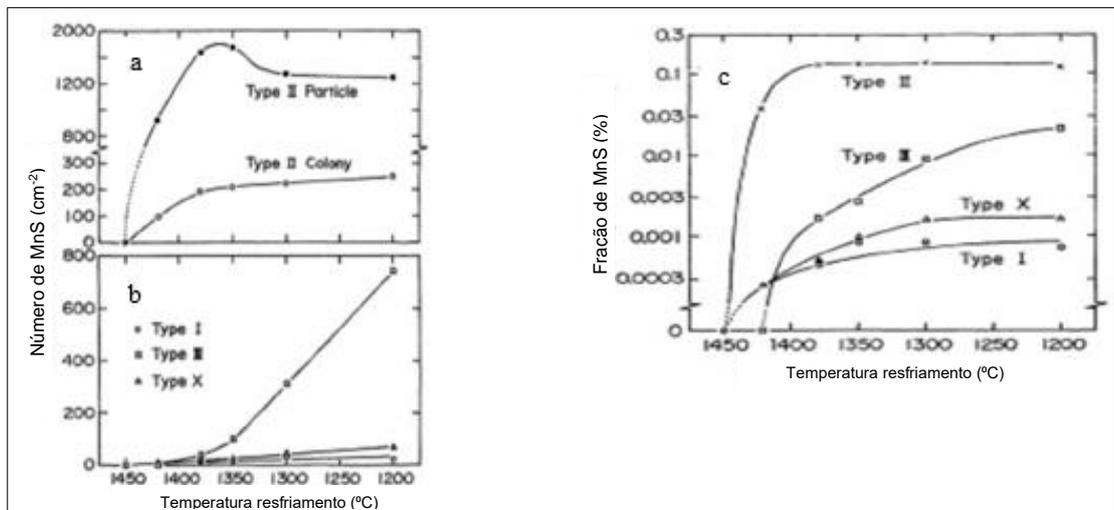


Fonte: Adaptado de MENG-LONG *et al.*, 2015.

## Efeito da temperatura de resfriamento na morfologia, tamanho e fração dos MnS

Os efeitos da redução da temperatura no número de sulfetos de manganês e a fração por área destes são ilustrados na figura 43. A partir destas, constatou-se que há um crescimento do número de sulfetos do tipo II do tipo partícula e colônia, segundo Ito *et al.* (1981). Entretanto, chama atenção o fato de que as inclusões do tipo partícula reduzem suas quantidades a determinada temperatura. Para explicar esta redução, relacionou-se que a diminuição vem acompanhada do aumento do número de sulfetos do tipo colônia. Pelo fato da fração de sulfetos se manter constante, deduziu-se que as partículas se agregavam formando colônias do tipo II. Os sulfetos do tipo III tiveram um aumento elevado, à medida que a temperatura de resfriamento aumentava, enquanto os sulfetos do tipo X (irregular) e I mantiveram-se constantes.

Figura 43 - (a) N° sulfetos tipo II e temperatura de resfriamento, (b) N° de sulfetos tipo I, II e X e temperatura de resfriamento, (c) Relação fração de sulfetos e temperatura de resfriamento.

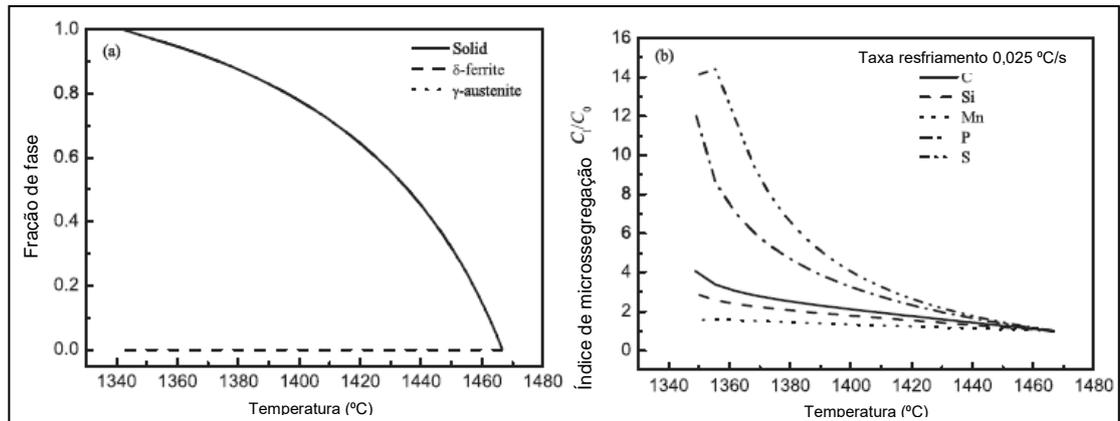


Fonte: Adaptado de ITO *et al.*, 1981.

## Influência da microsegregação no final da solidificação e formação dos MnS

Para que se entenda como a formação do lingote interfere no tamanho e distribuição dos MnS, considerou-se o trabalho já apresentado no item 3.5 que usou um modelo de migrosegregação do enxofre, juntamente com o crescimento das dendritas (PDAS). A figura 44 mostra a fração sólida e a microsegregação de soluto em função da temperatura na solidificação do aço trilha U75V. A microsegregação é definida pela relação  $Cl / C0$ , isto é, concentração de soluto dendrítico ( $Cl$ ) e concentração de soluto inicial ( $C0$ ).

Figura 44 - (a) Mudança da fração de fase por Temperatura, (b) Microssegregação de soluto interdendrítica x temperatura na solidificação do aço de UV75.



Fonte: Adaptado de SEN LUO *et al.*, 2017

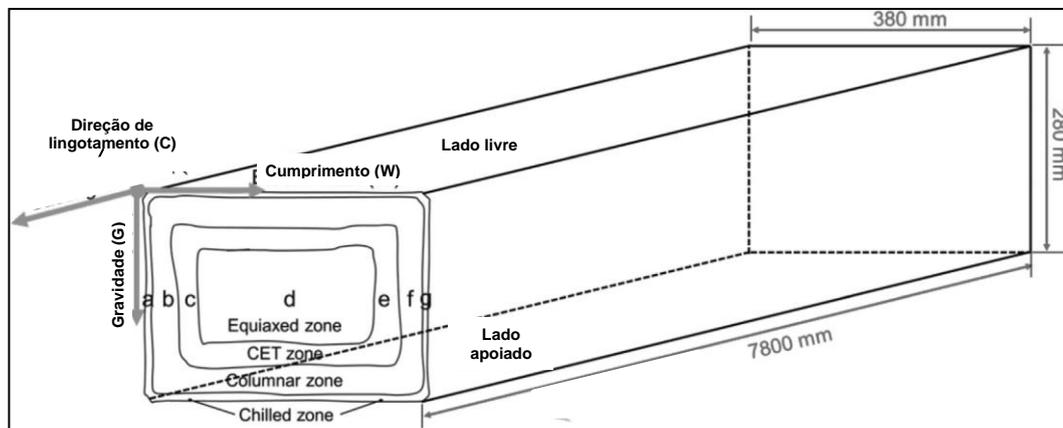
Ficou constatado que o processo de solidificação dos cristais de  $\gamma$ -austenita começa a nuclear a 1467 °C sem considerar a nucleação do sub-resfriamento, como apresenta a figura 44 (a). Com a redução da temperatura e crescimento do cristal austenítico, aumenta a rejeição de soluto, elevando a concentração do mesmo na redução do espaço entre as dendritas (aumento do Primary Dendritic Arm Space – PDAS) e aumentando o índice de microssegregação (SEN LUO *et al.*, 2017). Pelo fato do pequeno coeficiente de equilíbrio do enxofre com austenita em interface líquida, este enxofre interdendrítico tem forte tendência a microssegregação ao final da solidificação. Quando o produto de solubilidade do S e Mn alcança o equilíbrio, a inclusão de MnS precipita no líquido interdendrítico consumindo o excesso de soluto, baixando o índice de microssegregação, conforme a figura 44 (b). De acordo com a figura 44 (a), a precipitação inicia na temperatura de 1355 °C, em que a fração sólida é de 0,96; tendo a temperatura de 1342 °C como final de solidificação para aço U75V.

### 3.6.3 Influência da estrutura do lingote na formação dos sulfetos de manganês

Todos os itens comentados anteriormente referentes a solidificação serviram de base para o que será discutido neste item. Por isso, para compreender melhor como a macro e microestrutura do lingote influenciam na morfologia, tamanho e distribuição dos sulfetos de manganês, serão abordados neste tópico dois trabalhos com aço trilha U75V. Neles os autores propõem análises das estruturas dos lingotes para correlação com a morfologia e distribuição dos MnS.

No artigo (XUEWEI ZHANG *et al.*, 2017), constatou que aço U75V possuem microestrutura de grãos perlíticos refinados e alta resistência a tração e ao desgaste; alta tenacidade, soldabilidade e resistência a fadiga. Para que isto seja possível, deve-se ter um bom controle de inclusões, elementos fragilizantes e gases. O trabalho utilizou amostras de lingote de um aço para trilho acalmado ao silício e manganês. A figura 45 mostra as dimensões do lingote e as direções de lingotamento (C) gravidade, (G) e largura do lingote (W). As microestruturas são as zonas coquilhada (a) e (g); colunar (b) e (f); mista (CET) (c) e (e); equiaxial (d). Depois será visto que mesmo estando mesma zona, há diferença na forma, distribuição e tamanho dos sulfetos de manganês.

Figura 45 - Lingote mostrando as zonas coquilhada, colunar, mista (CET) e equiaxial de solidificação.



Fonte: Adaptado de XUEWEI ZHANG *et al.*, 2017

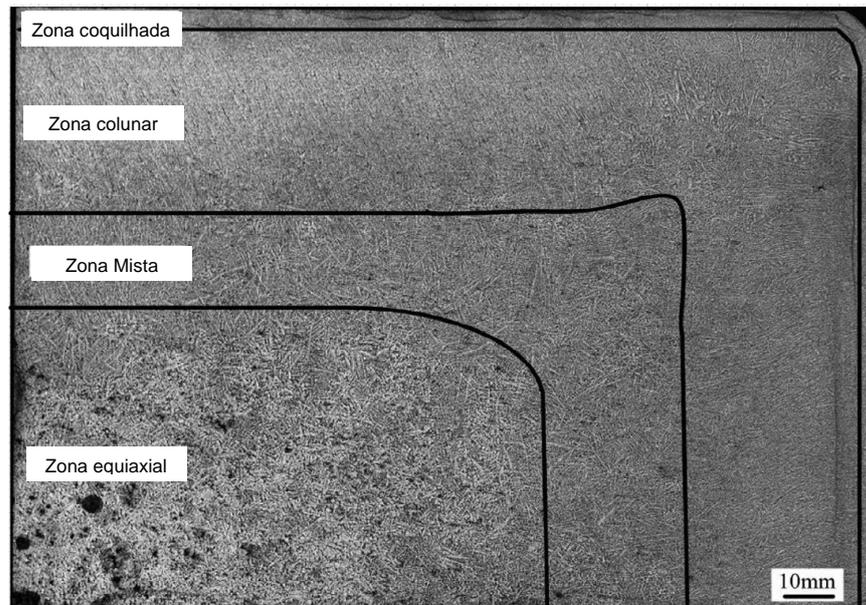
Já no trabalho proposto por Sen Luo *et al.* (2017), já citado em itens anteriores, também utilizou aço U75V, cuja, a composição química é mostrada na tabela 4. A amostra é um quarto do corte transversal de um tarugo produzido a partir de lingotamento contínuo, mostrado na figura 46. Assim, podem-se observar quatro zonas distintas. A primeira é a zona coquilhada que devido ao rápido resfriamento adjacente com a parede do molde, promove drástica nucleação com orientação randômica. Em seguida com incremento da solidificação, alguns cristais bloqueiam o crescimento de outros, tornando-se os primeiros como base para o crescimento unidirecional de acordo gradiente de temperatura, formando assim a zona colunar. Continuando, o sub-resfriamento do líquido residual produzem cristais equiaxiais que bloqueiam o crescimento da zona colunar, formando a zona de transição (mista). Por último a zona equiaxial se forma no centro. No entanto, nem sempre é possível ocorrer a zona mista, tornando diretamente da zona colunar para equiaxial. Neste estudo, a proporção ficou de 5,3% para a coquilhada; 43,1% colunar, 21,5% mista e 30,1% para equiaxial (Sen Luo *et al.*, 2017).

Tabela 4 - Composição química aço 7UV5 (% massa)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ti	V	N
0,76	0,64	0,89	0,014	0,014	0,05	0,005	0,06	0,0042

Fonte: Adaptado de SEN LUO *et al.*, 2017.

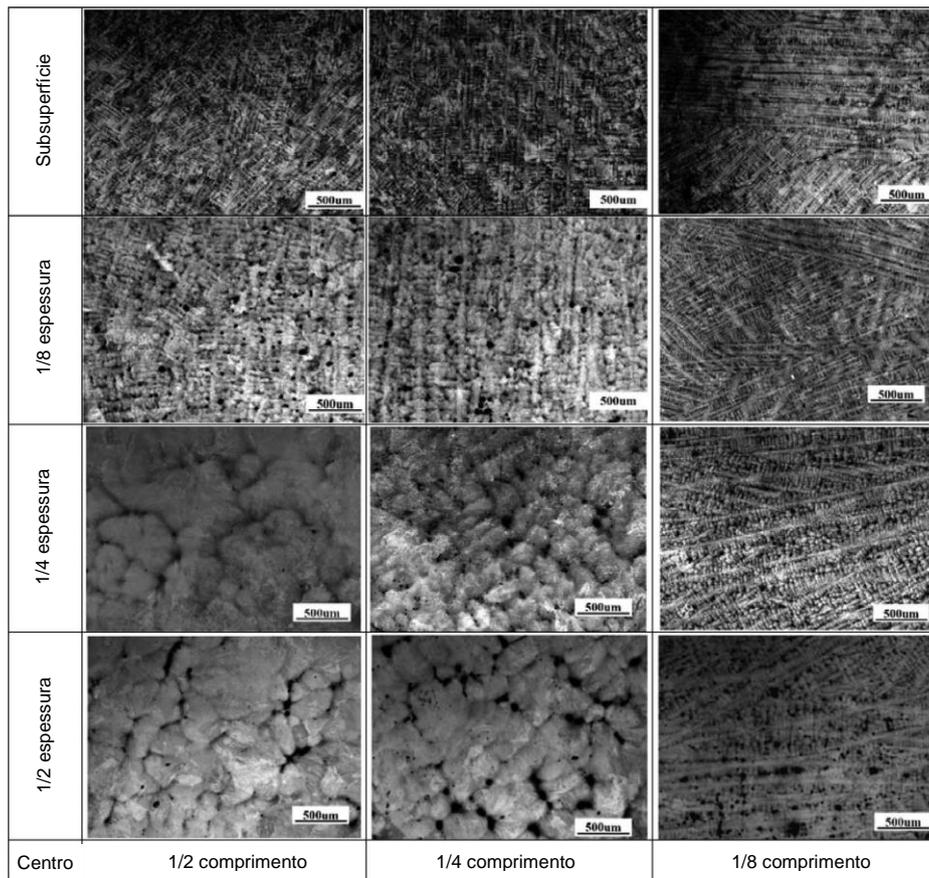
Figura 46 - Macroestrutura de corte transversal de 1/4 do lingote.



Fonte: Adaptado de SEN LUO *et al.*, 2017.

A figura 47 mostra uma típica microestrutura em diferentes posições da seção. Observa-se uma microestrutura refinada em direção a superfície e mais grosseira no centro.

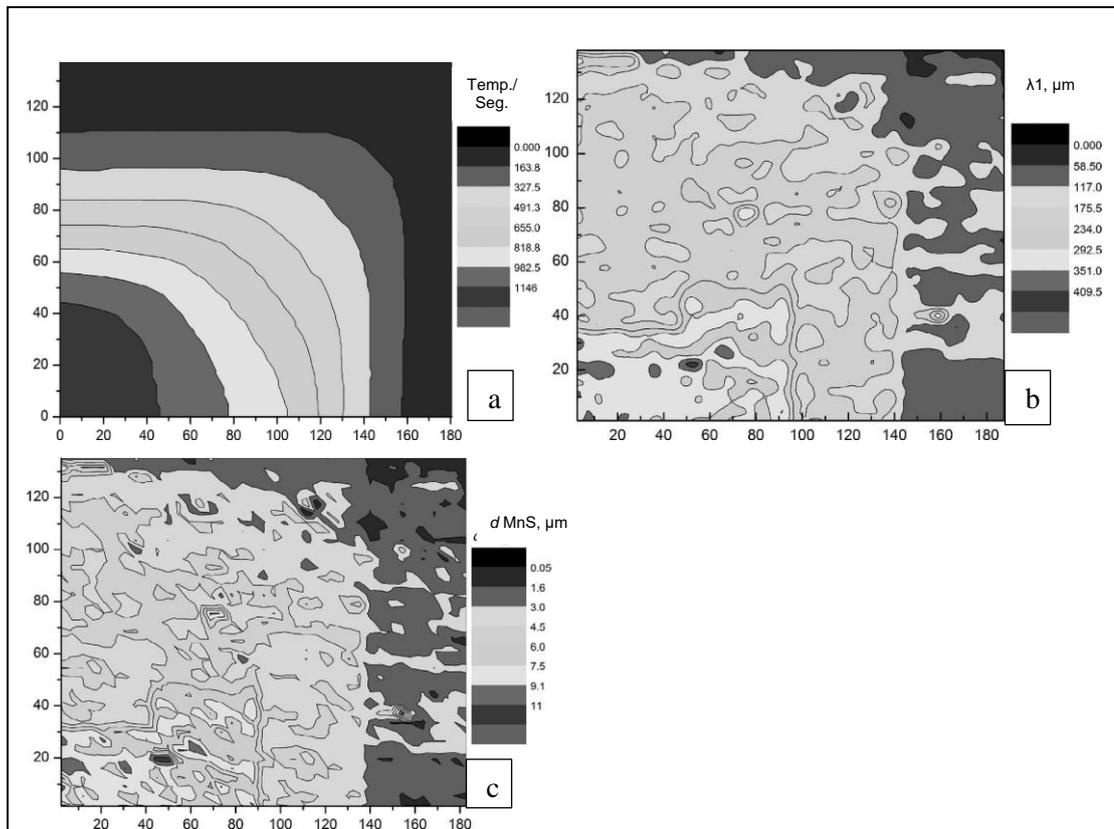
Figura 47 - Microestrutura na região coquilhada, colunar, mista e equiaxial.



Fonte: Adaptado de SEN LUO *et al.*, 2017.

A fim de quantificar a fina estrutura dendrítica localizada no centro e a zona colunar, vistas suas diferentes microestruturas na figura 47; o espaço do braço dendrítico primário (Primary Dendritic Arm Space - PDAS) foi medido em todas as amostras com magnificação de 10x, (SEN LUO *et al.*, 2017). Cada medida local foi realizada 10 vezes e feita uma média dos PDAS. Depois um contorno de medidas foi plotado de acordo com a amostra de um quarto da seção transversal mostrado na figura 48 (b). Ficou demonstrado que o PDAS aumenta em direção ao interior do tarugo e estabiliza no centro. No entanto, há uma redução do tamanho médio no centro. Isto pode ser explicado, por um extensivo sub-resfriamento do líquido residual a frente de da zona colunar, que leva uma aceleração da solidificação final.

Figura 48 - Mapa de contorno de 1/4 do lingote de aço U75 V: (a) tempo de solidificação (b) Distribuição de PDAS medidos (c) Distribuição de tamanhos dos MnS.



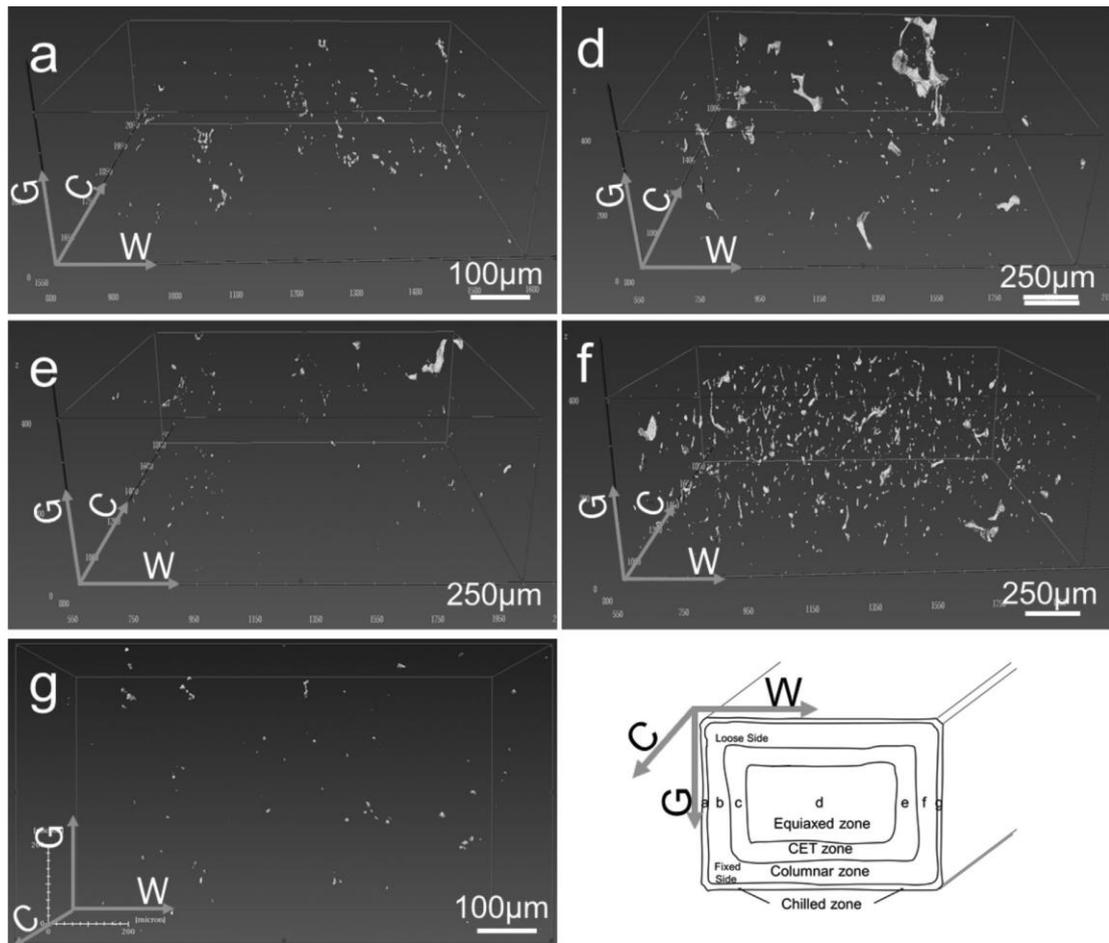
Fonte: Adaptado de SEN LUO *et al.*, 2017.

Além disso, utilizando-se este espaçamento interdendrítico da figura 48 (b), juntamente com os dados do tempo de solidificação da figura 48 (a), chegou-se a um mapeamento do tamanho dos MnS da figura 48 (c). O artigo levou em consideração um modelo de microsegregação que pode ser visto no trabalho, considerando MnS tipo globular.

### Distribuição e tamanho dos sulfetos no lingote

Continuando o que foi mostrado no tópico anterior, a análise por micro-CT utilizando raio-x monocromático, mostra a distribuição e tamanho das inclusões em a, d, e, f, g da figura 49 (XUEWEI ZHANG *et al.*, 2017). Porém, não se pôde identificar a composição química, sendo necessário utilizar outros métodos. A densidade de inclusões é menor na zona coquilhada (g) e um pouco maior em (a). À medida que se avança para o interior do lingote (f) para (d), a densidade reduz, porém, o tamanho das inclusões aumenta, como mostrado na figura 49. O Micro-CT não distingue vazios (buracos) de inclusões, assim, detecções maiores que 500  $\mu\text{m}$  foram descartadas.

Figura 49 - Morfologia e distribuição das inclusões em três dimensões por raio-x nas quatro zonas do lingote



Fonte: Adaptado de XUEWEI ZHANG *et al.*, 2017

A análise realizada no trabalho de Sen Luo *et al.* (2017), o tamanho médio das inclusões de sulfetos e a proporção dos mesmos podem ser vistos na tabela 5. Como ficou demonstrado, o tamanho médio das inclusões de MnS mais próximas a superfície é menor que na parte central da amostra, assim como, a menor quantidade destes. Inclusive a morfologia é mais arredondada próximo a parte externa que na parte central, em que a forma é mais diversa, de acordo com estudos anteriores em que o artigo se baseou.

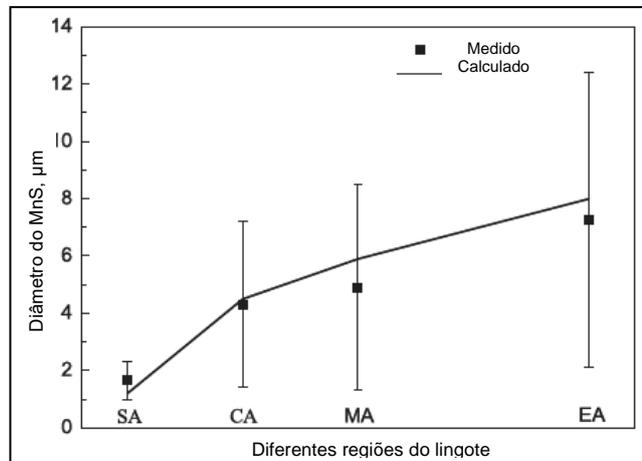
Tabela 5 - Diâmetro equivalente e proporção de distribuição de inclusões de MnS nas diferentes regiões no lingotamento contínuo.

Itens	Região do lingote			
	SA	CA	MA	EA
Diâmetro equivalente, $\mu\text{m}$	1,0 – 2,3	1,4 – 7,2	1,3 – 8,5	2,1 – 12,4
Proporção de tamanho	1,0 – 1,5	1,0 – 20,1	1,5 – 61,6	2,1 – 109,5

Fonte: Adaptado de SEN LUO *et al.*, 2017.

Fazendo um mapeamento do tamanho médio das inclusões de MnS de acordo com a figura 48 (c), baseado nos dados já mostrados do espaçamento interdendrítico (PDAS) da figura 48 (b), é possível observar que quanto maior a taxa de resfriamento, portanto, mais rápida a solidificação como demonstra a figura 48 (a); há um refinamento no tamanho das inclusões. Assim, na região junto ao molde onde há a maior taxa de resfriamento do lingotamento contínuo, próximo a superfície do tarugo, o diâmetro médio dos sulfetos é inferior a  $3 \mu\text{m}$ . À medida que se aproxima do centro, o calor latente deixado no líquido remanescente aumenta o tempo de solidificação, resultando no coalescimento de estruturas dendríticas e aumentando o tamanho das inclusões. Além disso, o maior tempo para solidificação proporciona que os efeitos de microsegregação estejam presentes, já discutido no item sobre os mecanismos solidificação do aço. A figura 50 indica que o diâmetro médio das inclusões de sulfetos está de acordo com as medidas na amostra estudada. Observa-se que à medida que se aproxima do centro, o tamanho médio dos MnS aumenta, estando de acordo com o modelo proposto.

Figura 50 - Comparação entre diâmetro equivalente medido e diâmetro médio calculado da inclusão de MnS em diferentes regiões do corte transversal do lingote.



Fonte: Adaptado de SEN LUO *et al.*, 2017.

Percebe-se que o diâmetro médio do tamanho das inclusões de MnS aumenta em direção ao núcleo, principalmente a partir da zona colunar (CA) da figura 50. Isto está de acordo com o apresentado nas figuras 49 (d), 49(f) e 49(g) de Xuewei Zhang *et al.* (2017) onde justamente, o tamanho das inclusões analisadas por Micro-CT aumentam da zona coquilhada ao núcleo.

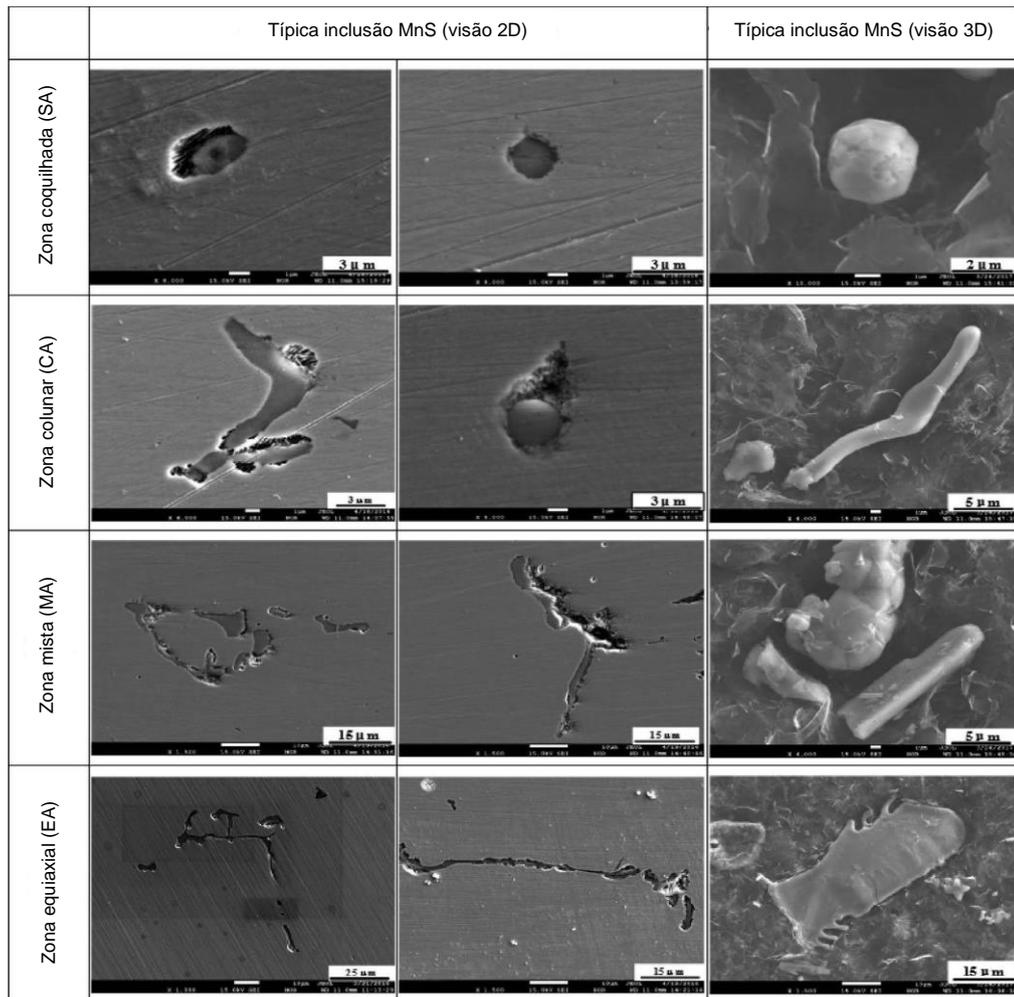
O aumento no tamanho da dendrita em direção ao centro do lingote, propiciando uma maior rejeição de soluto no espaço interdendrítico, além da menor perda de temperatura, permitindo que os processos termo ativados de microsegregação atuem formando estes sulfetos de manganês, havendo crescimento destes por coalescência. Os itens anteriores como influência do espaçamento dendrítico, termodinâmica, efeito da temperatura foram inseridos neste trabalho para que houvesse um melhor entendimento deste tópico, apresentando o comportamento destas inclusões de MnS no lingote.

### **Morfologia dos sulfetos de manganês no lingote**

Neste tópico será analisado a morfologia do sulfeto de manganês no lingote, objeto de estudo deste trabalho. O objetivo é mostrar como a forma desta inclusão varia nas diferentes regiões do tarugo e os motivos que levam a esta variação. No trabalho de Sem Luo et al. (2017) foram analisadas inclusões em amostras metalográficas e separadas por solução eletrolítica para observação por MEV. A figura 51 mostra a morfologia da inclusão em 2D e 3D em diferentes regiões do aço U75V.

Pode-se observar que as inclusões de MnS são do tipo globular e arredondadas, em que a taxa de resfriamento é alta na zona coquilhada (SA), favorecendo a rápida solidificação com formação do MnS tipo I monotética. Enquanto os espécimes da zona colunar (CA) são do tipo fusiforme (tipo II da classificação de Sims), porque ocorre o enriquecimento de soluto pelo líquido interdendrítico, promovendo a nucleação das inclusões de sulfetos e posteriormente seus crescimentos na direção  $\langle 100 \rangle$  pelo avanço da dendrita, resultando numa forma alongada e ramificada. Além disso, inclusões em forma angular, fusiforme e placas estão presentes na zona mista (MA) e zona equiaxial dendrítica (EA), onde a baixa taxa de solidificação beneficia a formação eutética de sulfetos, como também a dendrita promove a nucleação dos MnS na forma globular refinada. (SEN LUO *et al.*, 2017).

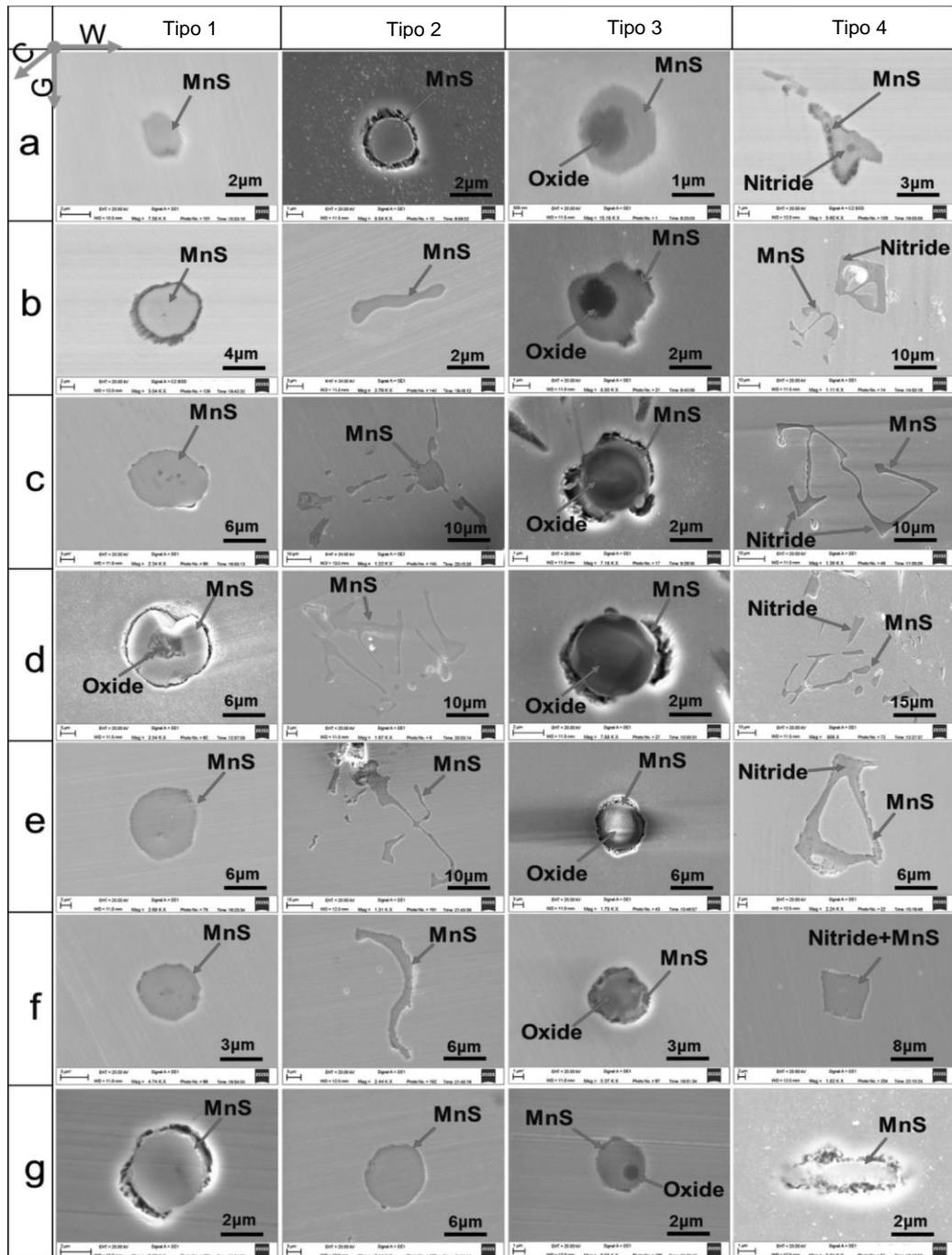
Figura 51 - Morfologia de MnS em 2-D e 3-D nas zonas do lingote de aço U75V



Fonte: Adaptado de SEN LUO *et al.*, 2017.

Um resultado semelhante foi apresentado no trabalho de Ito *et al.* (1981) na figura 40 (a) o número de sulfetos tipo I aumenta, mesmo que de forma atenuada, com o aumento da taxa de resfriamento. Já os MnS do tipo II o aumento é mais significativo com a alta taxa de resfriamento. No que se refere à figura 43 (a) do trabalho de Ito *et al.* (1981), o MnS tipo I dispara com redução de determinada temperatura (aproximadamente 1350 °C) e as do tipo II ocorre um pouco antes, em torno de 1450 °C. Deve-se resguardar que a composição química e processo de produção dos aços envolvidos nos estudos de Ito e Sen Luo são diferentes, no entanto, a morfologia encontrada nos trabalhos é semelhante. Comparando com o trabalho proposto por Xuewei Zhang *et al.* (2017) a morfologia dos sulfetos de manganês variou nas zonas a,b,c,d,e,f e g apresentadas na figura 52.

Figura 52 - Morfologia dos sulfetos de manganês no lingote em duas dimensões via MEV.

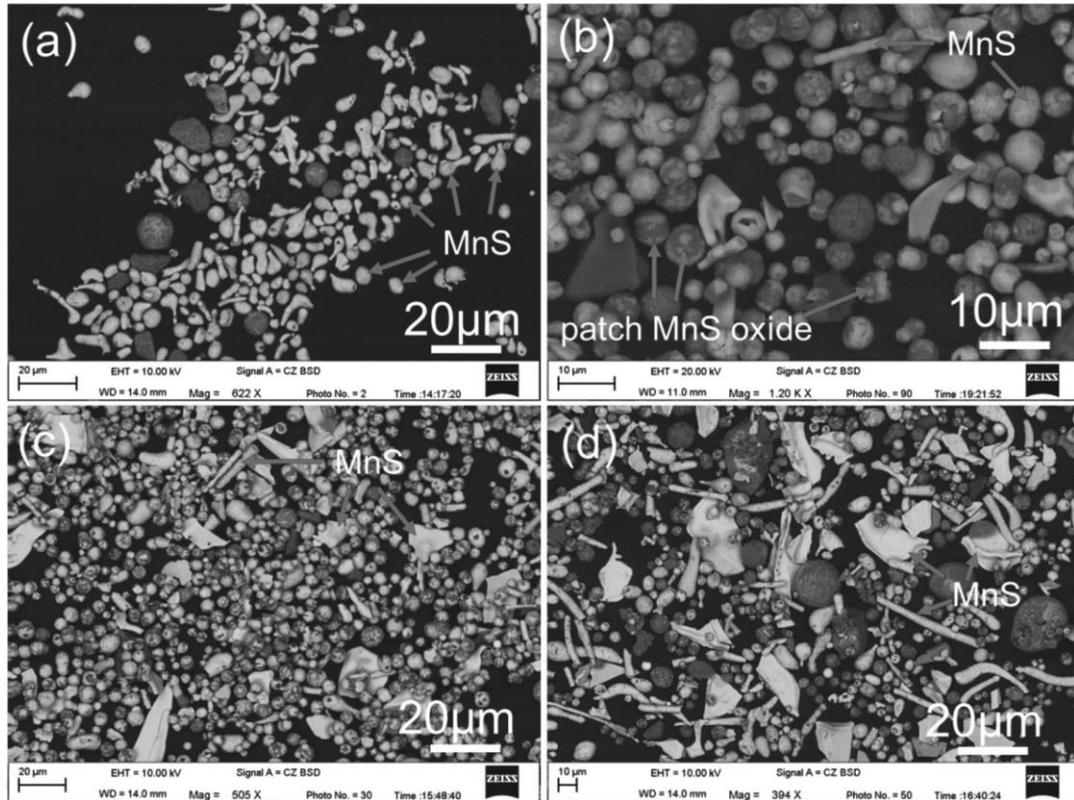


Fonte: Adaptado de XUEWEI ZHANG *et al.*, 2017

Como foi mostrado, constatou-se que há quatro tipos de MnS: (1) globular distribuído randomicamente; (2) estrias e irregular; (3) empacotado ou precipitado sobre óxidos; e (4) combinado com nitritos. Os tamanhos das inclusões variam da superfície para o núcleo do lingote, devido às diferentes taxas de resfriamento. Interessante observar que nestas imagens foram encontrados muitos MnS sobre óxidos, que será abordado no item 3.8.

Nas inclusões obtidas por solução eletrolítica por Xuewei Zhang *et al.* (2017), as morfologias mais encontradas foram do tipo globular e fusiforme na região coquilhada, como mostra a figura 53 (a) e colunar na figura 53 (b). A imagem 53 (c) mostra uma quantidade complexa entre MnS tipo placa e óxidos na zona de transição. Uma grande quantidade de sulfetos tipo haste e tipo placa na região equiaxial mostrados na figura 53 (d).

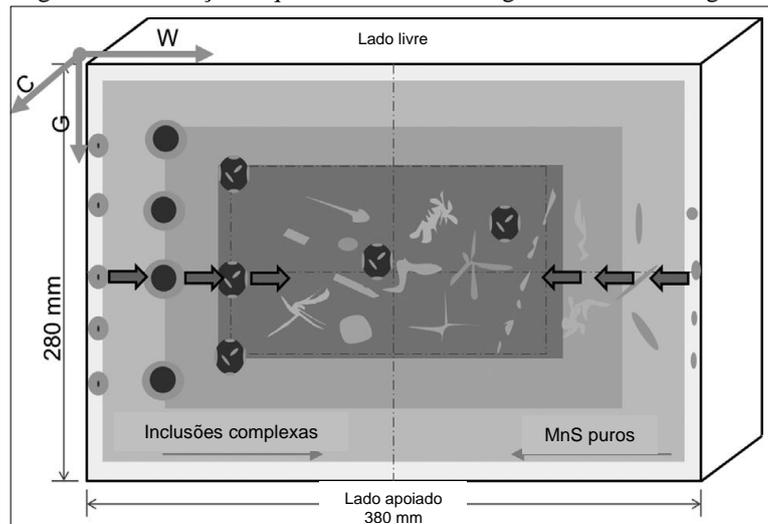
Figura 53 - Figura (a) região coquilhada e colunar (b) MnS globular e fusiforme; (c) zona de transição, MnS sobre óxidos e MnS tipo placa; (d) região equiaxial, MnS tipo placa e haste.



Fonte: Adaptado de XUEWEI ZHANG *et al.*, 2017

Por fim, a figura 54 de forma esquemática mostra a mudança na morfologia das inclusões de sulfetos de manganês, que parte de esférica e elíptica mais próxima à superfície, mudando para alongada, poliédrica e irregular, em direção ao centro gradualmente. As inclusões que precipitam sobre óxidos, tem composição de 80% de MnS na parte mais externa do lingote, caindo para 2% na região central.

Figura 54 - Variação esquemática da morfologia dos MnS no lingote.



Fonte: Adaptado de XUEWEI ZHANG *et al.*, 2017

### 3.6.4 Comportamento dos sulfetos de manganês na deformação a quente

É de conhecimento que inclusões não metálicas interferem nas propriedades mecânicas dos metais. O sulfeto de manganês por possuir um módulo de elasticidade maior que a matriz; dependendo de sua forma, tamanho e distribuição; pode ser prejudicial a estas propriedades. Além disso, estas inclusões podem se alongar, alinhando-se durante os processos de laminação. Salienta-se que o trabalho aqui apresentado, teve como propósito inicial, o estudo do alinhamento de sulfetos que estavam prejudicando o acabamento superficial de aços resulfurados. Assim, neste tópico será estudado como os sulfetos de manganês se comportam durante o processo de laminação e sua consequência nos diferentes tipos de aços.

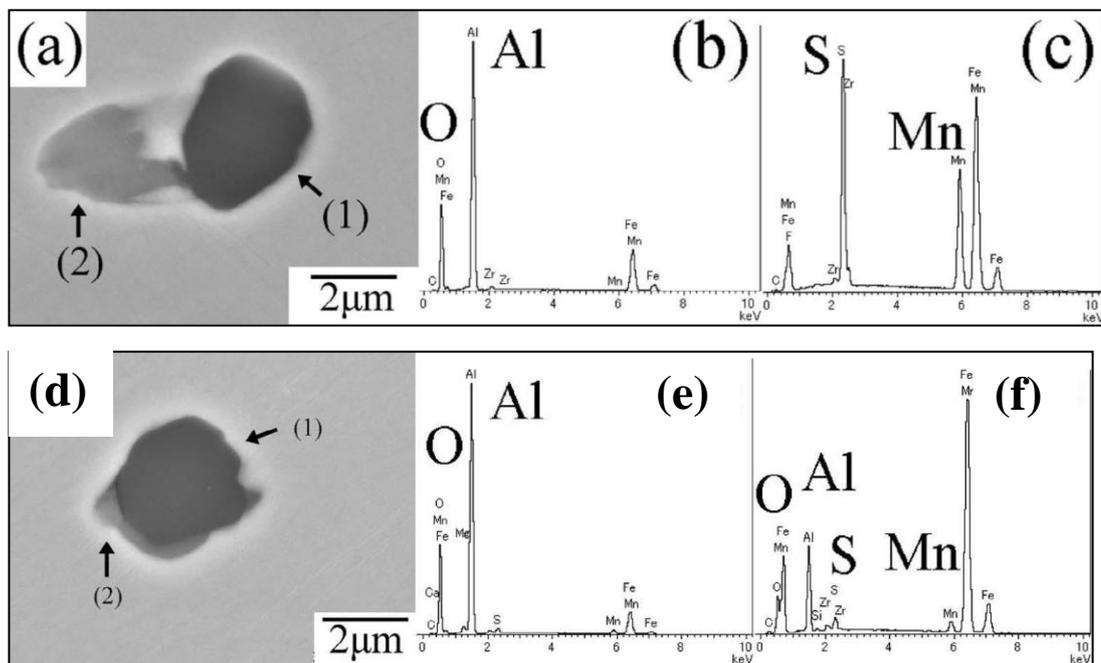
Por isso, um estudo aborda o comportamento de inclusões não metálicas na deformação a quente e suas influências na ductibilidade dos aços quando deformados. Foram preparadas amostras do tipo CO-series, um tipo de aço comercial de 440 Mpa com adição crescente no teor de enxofre. Também foram analisados aços com baixo teor de carbono, classificados como tipo TS limpos com adição crescente de enxofre (KEN-ICHI YMAMOTO *et al.*, 2011). As composições químicas das amostras podem ser visualizadas no referido artigo.

Para que fosse estudado o comportamento das inclusões, amostras de 8 mm de espessura por 12 mm de altura foram submetidas a aquecimento a 1250 °C durante dez minutos, seguido de compressão, formando uma placa de 2,2 mm de espessura a 1 100 °C. A

proporção de redução foi de 82%, sendo analisadas as amostras via MEV e EDXS.

A avaliação na ductibilidade do aço tipo TS, preparou-se corpos de prova aquecidos entre 1000 °C a 1250 °C. Logo após as amostras de 90 mm foram laminadas a quente para espessura de 4 mm, seguido de laminação a frio para 0,8 mm e banho de sal a 800 °C. Por último, os corpos de prova foram submetidos a ensaio de tração com velocidades de 1,0 mm/min e 10,0 mm/min até o rompimento. A área da fratura foi analisada via EDXS. Foram analisadas por MEV e EDXS a composição química das inclusões de amostras CO-22 e CO-66, antes e depois da conformação a quente (KEN-ICHI YMAMOTO *et al.*, 2011). As amostras com teor menor de enxofre CO-22 (22 ppm), antes da compressão, apresentaram óxidos tipo  $Al_2O_3$  ou estes com pequenos precipitados de MnS, de tamanho inferiores  $3 \mu m$ ; como mostrou a figura 55 (a); junto com suas respectivas composições químicas indicadas pelas setas nas figuras 55 (b) e 55 (c). Ao se comparar com as amostras após a deformação, verificou-se que não houve pouca variação na forma e tamanho da inclusão, como na figura 55 (d) e a composição das inclusões nas figuras 55 (e) e 55 (f).

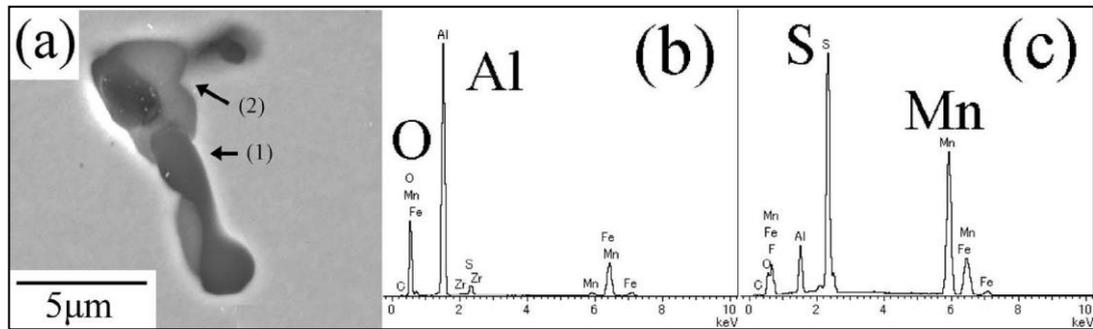
Figura 55 - (a) Análise por MEV de inclusões do aço CO-22 antes da deformação; análise química via EDXS (b)  $Al_2O_3$  (seta 1); (c) MnS (seta 2), (c) Análise por MEV de inclusões do aço CO-22 depois da deformação; análise química via EDXS (d)  $Al_2O_3$  (seta 1); (3) MnS (seta 2).



Fonte: Adaptado de KEN-ICHI YMAMOTO *et al.*, 2011

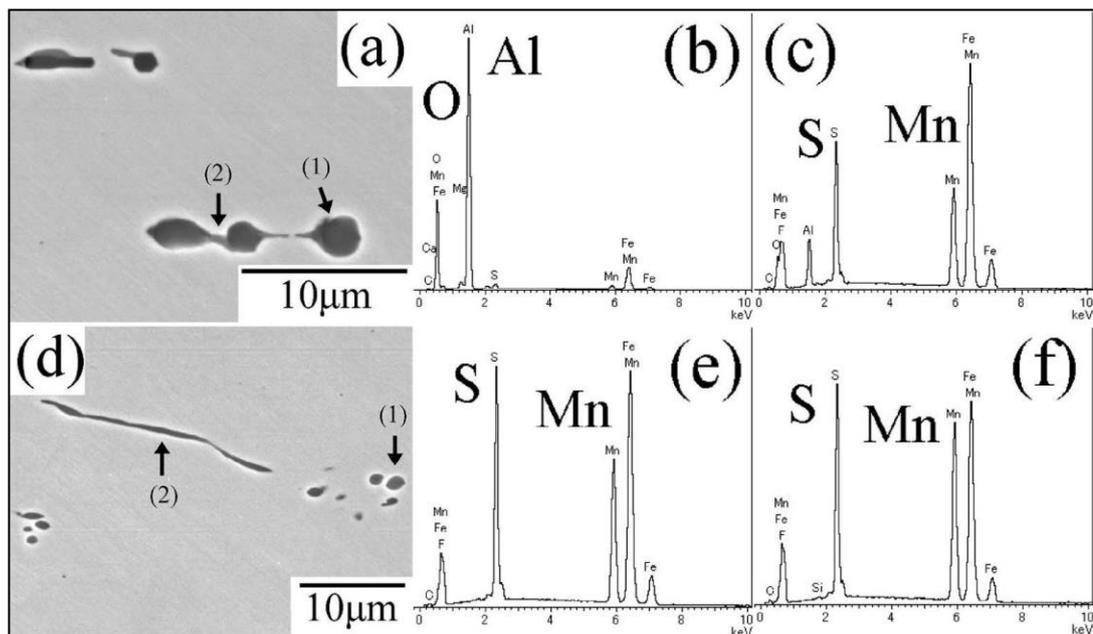
Quando foram analisadas as amostras com maior teor de enxofre (66 ppm), as inclusões de MnS eram maiores ao redor de óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com tamanho de  $10\ \mu\text{m}$  e forma alongada, mostradas na figura 56 (a); assim como suas composições químicas nas figuras 56 (b) e 56 (c). Estas amostras de CO-66 quando foram submetidas a compressão a quente, as inclusões se alongaram, principalmente as de MnS ficando com tamanho de  $5\ \mu\text{m}$  a  $20\ \mu\text{m}$ . Isto pode ser observado nas figuras 57 (a) e 57 (d) com suas composições químicas analisadas via EDSX em 57 (b), 57 (c), 57 (e) e 57 (f).

Figura 56 - (a) Análise por MEV de inclusões do aço CO-66 antes da deformação; análise química via EDSX (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (seta 1); (c) MnS (seta 2).



Fonte: Adaptado de KEN-ICHI YMAMOTO *et al.*, 2011

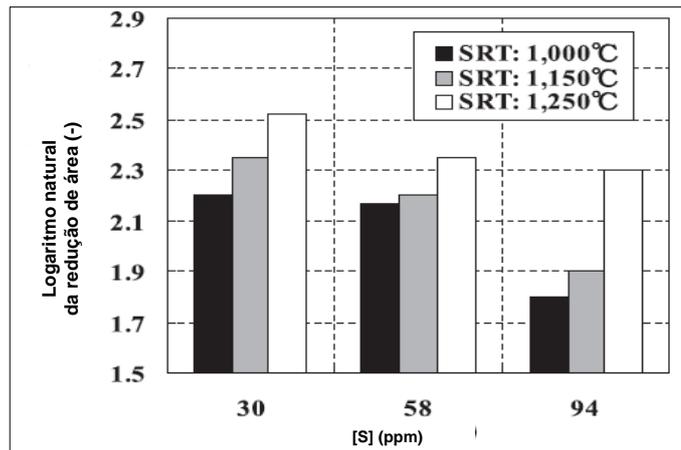
Figura 57 - (a) Análise por MEV de inclusões do aço CO-66 depois da deformação; análise química via EDSX (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (seta 1); (c) MnS (seta 2), (e) MnS (seta 1), (f) MnS (seta 2).



Fonte: Adaptado de KEN-ICHI YMAMOTO *et al.*, 2011

Foi analisado a proporção de tamanhos das inclusões (comprimento dividido por espessura) e se constatou que ela aumenta em função do aumento do enxofre, principalmente acima de 60 ppm. Para analisar o comportamento das inclusões no artigo de Ken-ichi Ymamoto *et al.* (2011) os aços TS-séries foram submetidos ao ensaio de tração, a fim de observar a ductibilidade (menor área do pescoço, mais dúctil) com diferentes teores de enxofre e diferentes temperaturas de reauecimento durante a laminação a quente (SRT). As amostras com maior teor de enxofre apresentaram menor redução de área, isto é, menos dúcteis, como indica a figura 58. A temperatura de reauecimento quanto maior, melhor será a ductibilidade local. As amostras que apresentaram o pior desempenho foram aquelas que tiveram teor de 94 ppm de enxofre e temperaturas de 1100 °C e 1150 °C. Os cálculos termodinâmicos que o produto  $[Mn][S]$  está acima do limite de solubilidade, formando uma grande quantidade de sulfetos de manganês que não são dissolvidos na matriz.

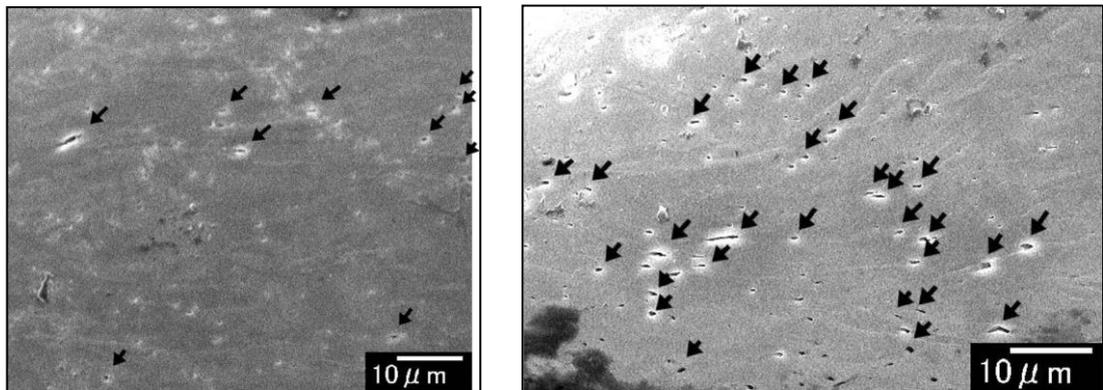
Figura 58 - Variação da redução de área pelo teor de enxofre em nas temperaturas de reauecimento.



Fonte: Adaptado de KEN-ICHI YMAMOTO *et al.*, 2011

Quando analisada uma sessão transversal da fratura no pescoço por MEV, a amostra TS -30 com temperatura de reauecimento de 1250 °C, foram encontrados alguns vazios. Já nas amostras com TS-90 reauecidas a 1250 °C e 1100 °C observaram-se uma série de vazios, indicados por setas nas figuras a seguir. Estes vazios estão em menor quantidade na amostra de 1250 °C (figura 59 (a)) do que a 1000 °C (figura 59 (b)), devido ao fato já mencionado acima, sobre o produto  $[Mn][S]$ .

Figura 59 - (a) Imagem MEV de seção transversal do pescoço em TS-90 a 1250 °C, após ensaio de tração, (b) Imagem MEV de seção transversal do pescoço em TS-90 a 1000 °C, após ensaio de tração Setas indicam vazios.



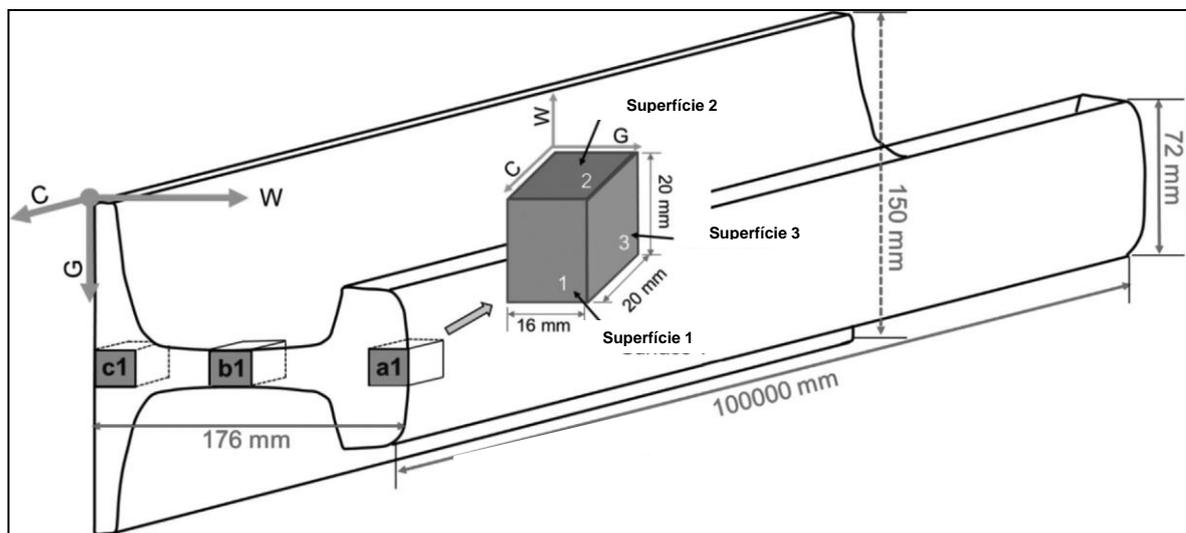
Fonte: Adaptado de KEN-ICHI YMAMOTO *et al.*, 2011

De acordo com Ymamoto *et al.* (2011), estes vazios foram atribuídos as inclusões que sobre efeito do estiramento, provocaram aberturas entre elas e a matriz. A análise entre as amostras TS-30 1250 °C, TS-90 a 1100 °C e TS-90 a 1250 °C mostrou que o número de inclusões é maior em TS-30, principalmente formadas por óxidos de  $Al_2O_3$  com menos de 5  $\mu m$ . Já nas amostras TS-90 o número de óxidos diminuiu, aumentando o número de inclusões de MnS alongadas. Apesar do número de inclusões terem sido menor nas amostras TS-90, estas tiveram um desempenho pior na ductibilidade local. Atribui-se este fato a maior presença de sulfetos de manganês alongados, tendo óxidos de  $Al_2O_3$  como núcleo, explicando também a redução da quantidade destes nestas amostras. A presença dos sulfetos alongados mostrou um maior número de vazios na seção transversal do pescoço; conseqüentemente, houve aumento da redução de área. Portanto, esta ductibilidade reduzida das amostras TS-90, deduziu-se ser mais associada às inclusões alongadas de MnS do que de  $Al_2O_3$ .

O artigo de Ken-ichi Ymamoto *et al.* (2011) associou o tamanho das inclusões alongadas de MnS ao teor crescente de enxofre, assim como, a redução na ductibilidade local pelo aumento na área do pescoço. Um estudo mais detalhado da redução ductibilidade associado a um modelo, pode ser visto no referido artigo, pois a influência das inclusões de MnS nas propriedades mecânicas não serão aprofundadas neste trabalho.

A fim de se estudar a morfologia e distribuição das inclusões de sulfetos de manganês em aços produzidos por lingotamento contínuo, seguido de conformação mecânica a quente, novamente o trabalho de Xuewei Zhang *et al.* (2017) será mostrado para demonstrar o comportamento dos MnS em aços produzidos no lingotamento contínuo. A figura 60 mostra o trilho esquemático produzido a partir do lingote da já apresentada figura 45, mostrando a direção de lingotamento (C), gravidade (G) e largura (W), assim como, suas dimensões. Deste foram tiradas três amostras a1 (topo), b1(alma) e c1(patilha ou base).

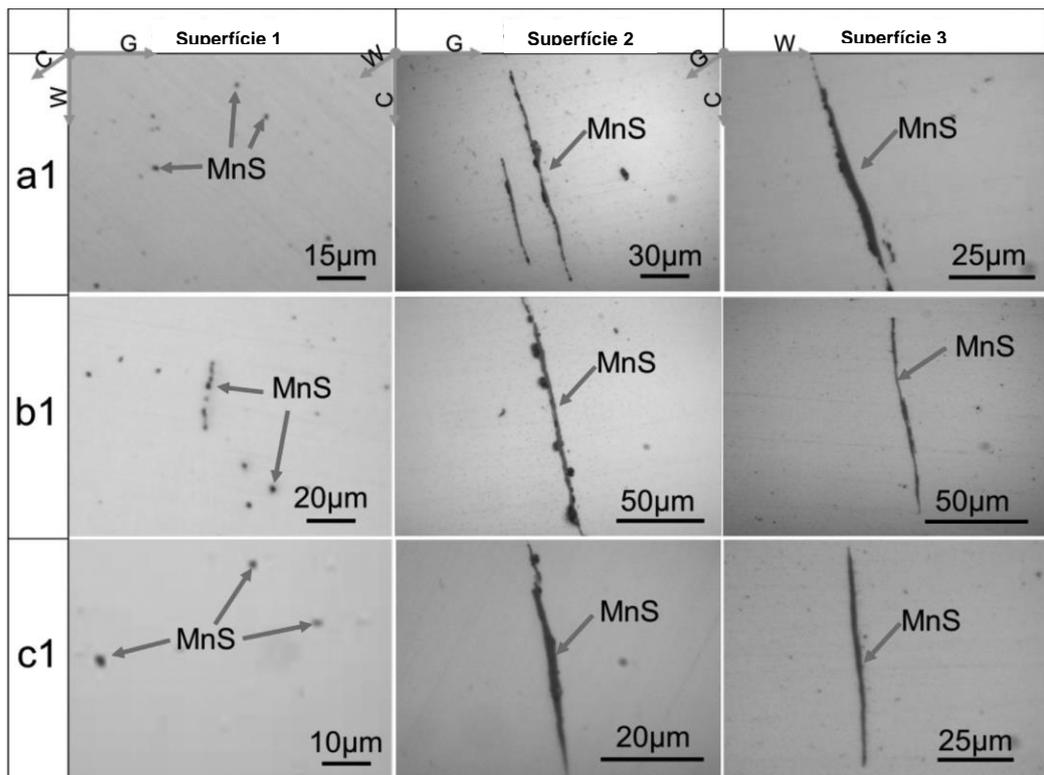
Figura 60 – Locais das amostras no trilho: a1 (topo), b1 (alma) e c1 (patilha), assim como, as superfícies 1, 2 e 3.



Fonte: Adaptado de XUEWEI ZHANG *et al.*, 2017

As morfologias das inclusões nas três superfícies da figura 61 apresentaram diferenças. Enquanto na superfície 1 do trilho foram encontrados MnS em forma de gota e alongadas; na superfície 2 e 3 foram encontrados em forma fusiforme. As inclusões na alma do trilho como figura 61 (b1) se mostraram mais finas do que no topo e patilha (base) do mesmo, mostrados nas figuras 61 (a1) e 61 (c1).

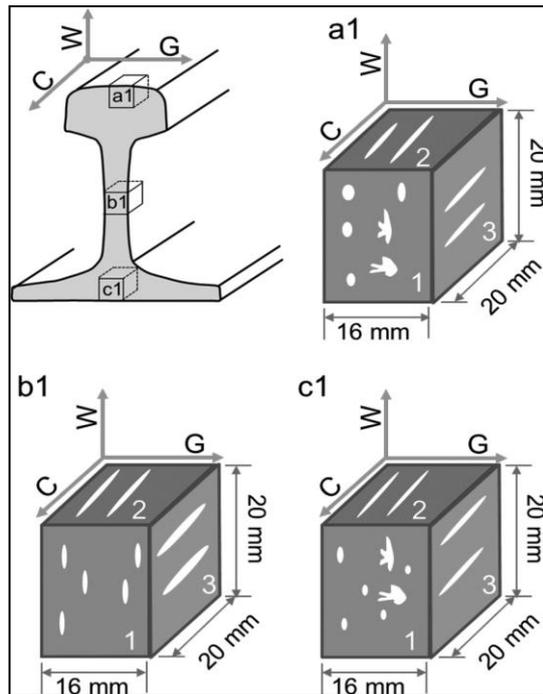
Figura 61- Morfologia dos MnS em nas três direções do trilho por MO em a1, b1 e c1.



Fonte: Adaptado de XUEWEI ZHANG *et al.*, 2017

As inclusões de sulfetos de manganês (tipo placa) podem transformar-se de 20  $\mu\text{m}$  para 260  $\mu\text{m}$ , devido a compressão de 12,8 vezes durante a laminação. Estas podem atuar como início de trinca e caminho para propagação. A partir das três amostras retiradas; conforme, a figura 62 (esquemática), verificou-se que as inclusões de MnS eram semelhantes na superfície 2 e 3 do topo e patilha como demonstrado nas figuras 62 (a1) e 62 (c1). No entanto, na alma do trilho as partículas na superfície 3, se mostraram maiores que em outra superfície desta amostra (Figura 62 (b1)). A morfologia encontrada no topo e patilha do trilho foram do tipo globular, pois representa um corte transversal de uma inclusão alongada. Na alma do trilho a morfologia foi principalmente fusiforme.

Figura 62 - Resumo esquemático da morfologia de MnS no trilho em a1, b1 e c1.



Fonte: Adaptado de XUEWEI ZHANG *et al.*, 2017

Assim, como foi apresentado no artigo de Ken-ichi Yamamoto *et al.* (2011), a morfologia mais alongada do sulfeto de manganês reduz a ductibilidade do aço, mesmo com uma quantidade menor desta inclusão em relação aquelas amostras que continham grande quantidade de óxidos. Outro fator importante é a presença dos MnS precipitados sobre óxidos, mostrando que estes servem de substrato para nucleação. Além disso, no trabalho de Xuewei Zhang *et al.* (2017) mostrou que uma inclusão alongada de MnS pode aumentar mais de 10 vezes após a laminação, também influenciando nas propriedades mecânicas e no acabamento superficial do material.

### 3.6.5 Efeito do tratamento térmico em inclusões de sulfetos de manganês

Como foi visto no item anterior, inclusões de sulfeto de manganês são prejudiciais na ductibilidade local, devido ao coalescimento de vazios deixados por estas, principalmente as alongadas, reduzindo assim, as propriedades como tenacidade e resistência ao impacto. A fim de dirimir o efeito prejudicial nas propriedades mecânicas do material, uma das formas é utilizar o tratamento térmico, em que as inclusões alongadas após a laminação podem ter sua morfologia alterada.

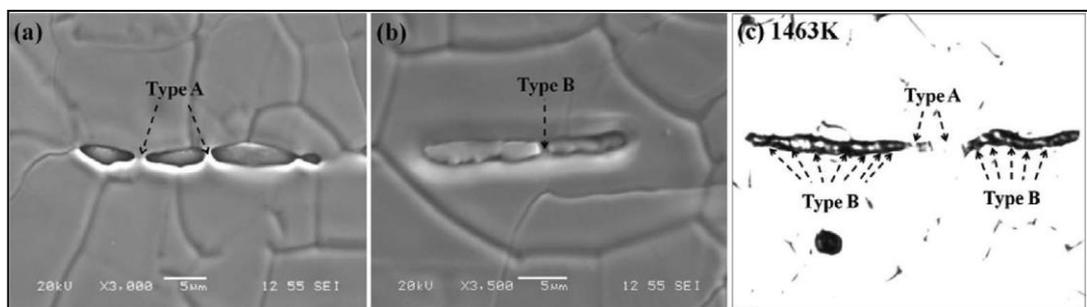
Desta forma, aços resulfurados foram submetidos a diferentes parâmetros de tratamento térmico, incluindo taxas de aquecimento, temperatura e tempo de imersão para análise da morfologia dos sulfetos de manganês (XIAOJING SHAO *et al.*, 2011). No primeiro, as amostras foram submetidas a diferentes taxas de aquecimento até 1463 K, sendo elas: 0,5 K/s; 1 K/s; 2 K/s; 6 K/s e 10 K/s.

Também foram analisadas amostras aquecidas a temperaturas de 873 K, 1073 K, 1273 K e 1473 K a 6 K/s e mantidas por 300 segundos. Por último, amostras foram levadas a um forno a 1473 K, a fim de analisar o tempo de imersão das mesmas em temperatura durante 1h, 2h, 3h e 4h respectivamente. A composição química do aço resulfurado é 0,086 % de carbono, silício menor 0,01%, manganês 1,02% e enxofre 0,32 % em massa. Foram produzidas amostras metalográficas e analisadas por microscopia óptica (MO) e por microscópio confocal de varredura laser (CSLM). A densidade de inclusões encontradas nas amostras laminadas foram mais de 8735 em uma área de 20,46 mm<sup>2</sup>, sendo a maioria MnS de forma alongada. Os sulfetos de manganês com mais de 40 μm foram cerca de 15,06/ mm<sup>2</sup>.

A observação das inclusões MnS alongadas com uma taxa de aquecimento de 0,5 K/s, demonstrou que uma inclusão tinha de 86,3 μm de comprimento, sendo que, houve a divisão da mesma durante o aquecimento a uma temperatura de 1073 K. Quando a temperatura alcançou 1373 K, a inclusão original dividiu-se em nove partículas menores. Com o aumento da temperatura, reduziu o tamanho das partículas que mudaram para tipo fusiforme.

A análise das inclusões alongadas por MEV mostraram dois tipos de divisões, as do tipo A (figura 63 (a)) e as do tipo B (figura 63(b)) que teve uma incidência maior de aparecimento. A figura 63 (c) mostra como uma inclusão do tipo B se dividiu em 15 partes na temperatura de 1463 K.

Figura 63 - Inclusão de MnS: (a) Divisão tipo A, (b) Divisão tipo B, (c) Divisão MnS (1463 K)



Fonte: Adaptado de XIAOJING SHAO *et al.*, 2011

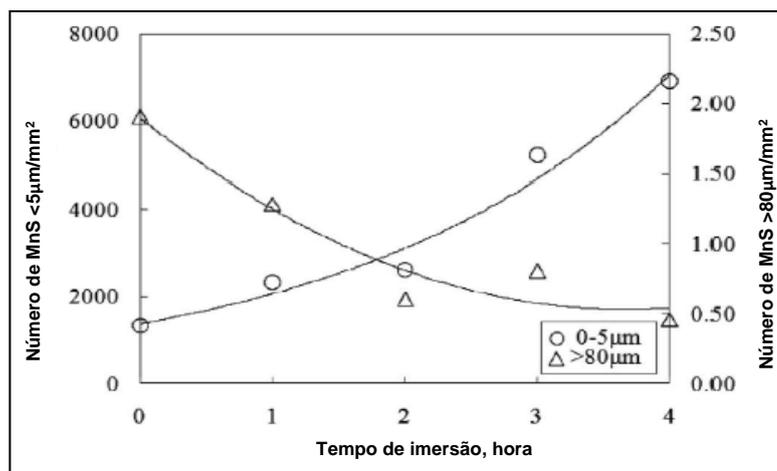
No que se refere a efeito da taxa de temperatura de aquecimento, Xiaojing Shao *et al.* (2011) analisou a evolução da morfologia das inclusões alongadas de MnS, sendo adotadas taxas de 1 K/s, 2 K/s, 6 K/s e 10 K/s. A temperatura prática industrial que foi adotada é de 1463 K. Foram analisadas em loco as inclusões a 300 K, 1073 K e 1463 K; cada uma com as respectivas taxas. Ficou constatado que os MnS se dividiram em maior quantidade nas taxas de 0,5 K/s, 1 K/s e 2 K/s. Quando a taxa foi de 2 K/s a divisão das inclusões se reduziu, não havendo mudança em 6 K/s e 10 K/s. Ficou demonstrado que taxas menores de aquecimento são melhores para divisão das inclusões alongadas de MnS, pois o trabalho mostrou que há uma redução do número de inclusões e aumento do tamanho médio com o aumento da taxa de aquecimento.

Para que houvesse um melhor entendimento da temperatura de imersão, Xiaojing Shao *et al.* (2011) adotou a taxa de 6 K/s, pois esta não alterou a forma e divisão das inclusões. O tempo escolhido foi de 300 segundos que foi um tempo suficiente para a divisão das inclusões alongadas, porém, não seria um tempo suficiente para alterar a difusividade do S e Mn. As temperaturas escolhidas também levaram em consideração as fases do aço que são: 873 K ( $\alpha$ -Fe), 1073 K ( $\alpha+\gamma$ ), 1273 K ( $\gamma$ -Fe) e 1473 K ( $\gamma$ -Fe).

Os comprimentos ficaram 83,65  $\mu\text{m}$ ; 85,49  $\mu\text{m}$ ; 108,74  $\mu\text{m}$  e 119,76  $\mu\text{m}$  com suas espessuras 2,32  $\mu\text{m}$ ; 1,66  $\mu\text{m}$ ; 2,80  $\mu\text{m}$  e 3,67  $\mu\text{m}$  respectivamente. Nas temperaturas de 873 K e 1073 K não houve quebra do sulfeto de manganês, somente a 1273 K a inclusão inicial dividiu-se em cinco partes. No entanto, mesmo assim, algumas permaneceram inteiras, sem fragmentação. Na temperatura de 1473 K o número de MnS dividido foram seis.

Por último, Xiaojing Shao *et al.* (2011) avaliou o tempo de imersão dos MnS alongados. Com tempos de 1h e 2h as inclusões ainda ficaram alongadas. Porém, quando o tempo alcançou de 3h e 4h, foram identificados sulfetos menores que 5  $\mu\text{m}$  e de forma esférica. Houve também sulfetos grosseiros que não alteram suas formas, mesmo com 4h de imersão. A relação de número de pequenos sulfetos (< 5  $\mu\text{m}$ ) e alongados (> 80  $\mu\text{m}$ ) com o tempo de imersão pode ser avaliado na figura 64. Ficou claro que quando o tempo de imersão aumentou para 4h, a densidade de sulfetos de manganês alongados reduziu de 1,91/mm<sup>2</sup> para 0,46/mm<sup>2</sup>; enquanto, a densidade dos menores de tamanho aumenta substancialmente de 1322/mm<sup>2</sup> para 5026/mm<sup>2</sup>.

Figura 64 - Densidade de MnS por tempo de imersão.



Fonte: Adaptado de XIAOJING SHAO *et al.*, 2011.

O estudo proposto por Xiaojing Shao *et al.* (2011) mostrou que quanto maior a temperatura e tempo de imersão, aliado a uma baixa taxa de aquecimento, se mostrou eficaz no tratamento de inclusões alongadas, pois houve uma partição das mesmas e eventual esferoidização (modelo mostrado no artigo). No entanto, deve-se levar em conta o custo energético envolvido no processo.

### 3.7 Influência da metalurgia da panela nos sulfetos de manganês

Como foi comentado anteriormente, este trabalho tem objetivo de esclarecer uma melhor compreensão da precipitação dos sulfetos de manganês sobre óxidos. Desta maneira, se faz necessário um estudo da formação destes sítios nucleantes, envolvendo estudos ligados a metalurgia da panela. Por isso, foi deixado para o final desta revisão os temas que envolvem os processos de desoxidação e escória, pois serão importantes para o entendimento da formação dos principais óxidos que servem de substratos para MnS precipitados no aço líquido.

Assim, estudos têm sido elaborados para analisar a influência da desoxidação no comportamento das inclusões não metálicas, pois os elementos de liga que foram vistos anteriormente são importantes neste processo para controle do oxigênio que influenciará na formação dos óxidos. Portanto, serão apresentados o uso de diferentes elementos de liga em processos de desoxidação.

### 3.7.1 Desoxidação utilizando Manganês e Titânio

No estudo de Han-Soo Kim *et al.* (2002) foram produzidas amostras em forno laboratorial de indução, utilizando-se somente desoxidação com Si-Mn e também se adicionando diferentes teores titânio a estas. O resfriamento foi realizado em água e ao forno, sendo que, aquelas amostras resfriadas em água foram sujeitas a uma isoterma de 1200 °C por 20 minutos, a fim de simular o processo de laminação. A tabela 6 mostra a composição química das diferentes amostras, onde MS significa desoxidação com manganês e enxofre, enquanto, MST utilizou-se desoxidação com enxofre, manganês e titânio. Os símbolos WQ significam resfriamento em água e FC resfriamento ao forno.

Tabela 6 - Composição química das diferentes espécies.

Massa%	C	Mn	Si	S	Ti	Total O
MSWQ	0,11	1,56	0,110	0,072	Traço	0,0099
MST1WQ	0,10	1,48	0,095	0,072	0,0034	0,0098
MST2WQ	0,09	1,45	0,093	0,0070	0,0061	0,0080
MST3WQ	0,10	1,51	0,105	0,0054	0,0104	0,0064
MST4WQ	0,10	1,47	0,100	0,0037	0,0122	0,0048
MSFC	0,11	1,55	0,111	0,0071	Traço	0,0021
MST3FC	0,10	1,52	0,104	0,0055	0,0056	0,0012

Fonte: Adaptado de HAN-SOO KIM *et al.*, 2002.

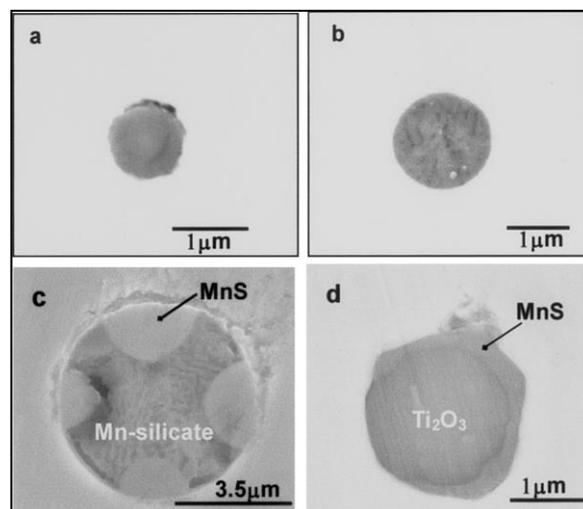
As mostras estudadas por resfriamento em água tiveram uma taxa de resfriamento por volta de 670 °C/s. Assim pode-se dizer que inclusões primárias do aço fundido ficaram retidas. Mais adiante será novamente retomado este artigo, com o objetivo de estudar a influência do titânio na morfologia das inclusões óxidas e MnS.

Nas amostras resfriadas ao forno, a taxa média de resfriamento foi de 32 °C/minuto, com as temperaturas liquidus e solidus foram calculadas em 1520 °C e 1480 °C respectivamente, sendo o tempo de solidificação medido foi de 186 segundos.

De acordo com Han-Soo Kim *et al.* (2002) a morfologia das inclusões das amostras MSWQ (manganês e resfriado por água) e MST3WQ (titânio e resfriado por água) via MEV foram do tipo esféricas, como mostra o estudo nas figuras 65 (a) e 65 (b), tendo um diâmetro médio de 1,05  $\mu\text{m}$ . Na análise química via EDS não foi constatado a presença de MnS sobre os óxidos, provavelmente devido ao curto tempo de solidificação, menos de 1 segundo que suprimiu a precipitação. Já nas inclusões encontradas nas amostras MSFC (manganês/enxofre

e resfriado no forno) e MST3FC (manganês/enxofre/titânio e resfriado no forno) foram encontradas inclusões de MnS sobre os óxidos, em sua maioria de forma também esféricas com tamanho médio de  $2,05 \mu\text{m}$ . Ficou demonstrado que um longo tempo de solidificação de 186 segundos e uma taxa de resfriamento lenta de  $32 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$  no forno favorece a precipitação dos sulfetos de manganês, independente da condição de desoxidação, como mostrou as figuras 65 (c) e 65 (d). Apareceram inclusões complexas de Mn-silicato, onde preferencialmente os MnS precipitaram nas amostras resfriadas ao forno, mas também ocorreram aqueles que precipitaram sobre óxidos como  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

Figura 65 - Inclusões primárias de aços resfriados em água (a) MSWQ (b) MST3WQ. Inclusões secundárias de aços resfriados no forno (c) MSFC (d) MST3FC



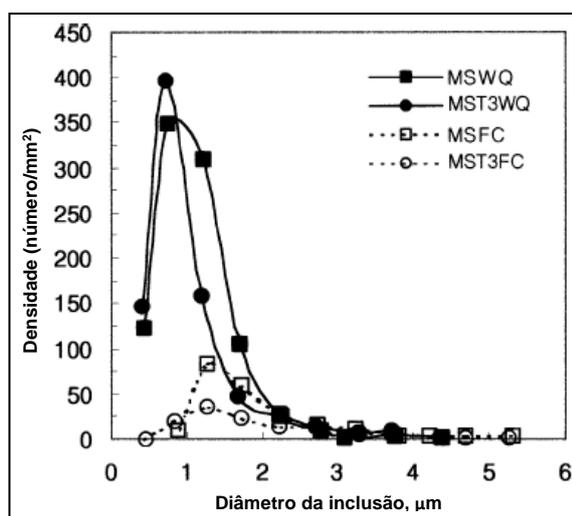
Fonte: Adaptado de HAN-SOO KIM *et al.*, 2002.

Análise química demonstrou que foram encontrados maiores teores de manganês e titânio. Nas amostras resfriadas em água; há um teor maior de enxofre na MS do que as MST3, sugerindo uma maior capacidade de precipitação dos sulfetos de manganês em inclusões primárias MS do que MST3. Não foram considerados MnS puros precipitados na matriz ferrítica.

Nas amostras resfriadas no forno o teor de enxofre na inclusão foi por volta de 20%, sendo sua composição química igual em todas as espécies. Isto ocorreu devido as condições térmicas que foram submetidas às amostras, inibindo que muitos óxidos atuem como substrato para precipitados de MnS. Os tamanhos das inclusões, a maioria são menores que  $1 \mu\text{m}$  nas amostras resfriadas em água, enquanto, as resfriadas em forno ficaram entre 1 a  $2 \mu\text{m}$ . A densidade de inclusões mostrou que há 10 vezes mais inclusões nas amostras resfriadas em água do que ao forno (figura 66), mantida as mesmas composições químicas das amostras. Foi

a condição de manter a isotérmica e o resfriamento lento que removeu a maioria das inclusões do metal fundido. A maior densidade de inclusões nas amostras MSFC que MST3FC pode ser atribuído alto teor de enxofre e oxigênio dos aços MSFC. Nas amostras resfriadas em água a densidade de MS e MST foram idênticas.

Figura 66 - Densidade de inclusões por tamanho.



Fonte: Adaptado de HAN-SOO KIM *et al.*, 2002.

Além do mais foi avaliado que nas amostras que ficaram sob a isoterma 1200 °C, a composição química das inclusões, adição de titânio reduz rapidamente os teores de silício e enxofre, já o manganês se mantém estável até que seja alcançado os 100 ppm de Ti, em que o Mn se aproxima de zero. Isto foi atribuído por Han-Soo Kim et al. (2002) ao fato que a maior afinidade do MnO que o SiO<sub>2</sub> com os Ti-óxidos.

A simulação computacional do estudo de Han-Soo Kim et al. (2002) mostrou que as inclusões de amostras resfriadas em água se formaram no metal líquido, na ordem de 80 ppm em ambos os aços, portanto, são inclusões primárias. Já as amostras resfriadas em forno, inclusões de óxidos só precipitaram depois do início da solidificação, alcançando o seu máximo ao final da mesma. Assim, conclui-se que as inclusões MSFC e MST3FC são inclusões secundárias. As primeiras a aparecerem são os Mn-silicatos e Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nestes aços. A precipitação dos MnS só ocorre após a solidificação dos aços. Isto explica a ausência destes sulfetos em inclusões em óxidos primários das amostras resfriadas em água. Como foi visto, portanto, no artigo a influência do titânio formando óxidos que serviram de substrato para precipitados de MnS só é efetiva nas amostras que tiveram resfriamento lento (FC).

### 3.7.2 Desoxidação utilizando Silício e Alumínio

Outro método de desoxidação utilizado é com silício e alumínio. No trabalho de Zhen Li *et al.* (2015) teve uma abordagem de comparar a desoxidação ao silício com ao alumínio, de forma a avaliar a morfologia, número e área ocupada por inclusões não metálicas em aços ao silício. A composição química do aço estudado pode ser encontrada na tabela 7.

O processo com silício foi realizado após a descarburagem em forno RH, adicionando-se ferro-silício no aço líquido, seguido da adição de alumínio para desoxidação suplementar e ajuste de composição após 3 min. No caso da desoxidação com alumínio foi feito da mesma forma, porém, iniciando com alumínio seguido do silício 3 minutos após.

Tabela 7 - Composição química do aço estudado (% massa).

C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ni	Cr	Cu	Nb	V	Ti
<0,0035	0,625-	0,305-	0,053-	<0,006	0,245-	<0,003	0,01	0,02	<0,0015	0,005	0,005	0,01
	0,735	0,445	0,072		0,375							

Fonte: Adaptado de ZHEN Li *et al.*, 2015.

Interessante que neste trabalho foram avaliadas inclusões formadas em diferentes posições do início do lingote, assim como, aquelas que ficaram em diferentes níveis do distribuidor. Analisaram ainda amostras a 2, 4, 6 metros do início do lingote e outra após estabilizar o lingotamento. As inclusões analisadas do distribuidor foram retiradas amostras em 4 diferentes alturas.

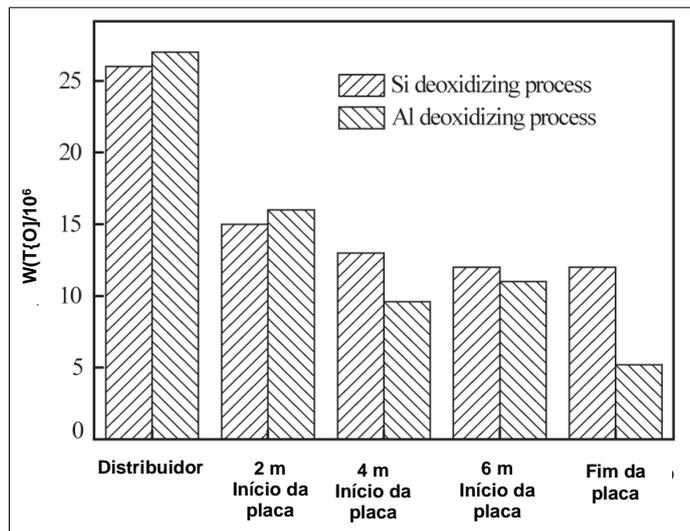
No caso da desoxidação ao silício, os dados apresentados podem ser vistos no artigo. Ficou indicado que a densidade de inclusões e fração de área ocupada por estas, aumentou na primeira amostra do lingote (2 m) em relação ao distribuidor, indicando que a proteção dada pela escória e a reoxidação influenciam no início do lingotamento. Na segunda amostra a (4 m), a densidade e fração de área já estão com valores próximos ao distribuidor, o que mostrou que o fluxo do fundido estabilizou e a proteção da escória e a reoxidação foram suprimidas. Na terceira amostra (6m) e a de fluxo constante, a densidade e fração área se estabilizaram. Assim, constatou-se que à medida que se afasta do início do lingotamento, densidade de inclusões e fração de área ocupada pelas mesmas, vai reduzindo para estabilizar, chegando a 29,2 por mm<sup>2</sup> e fração de 0.0086% (ZHEN LI *et al.*, 2015)

No processo de desoxidação por alumínio, como ocorreu anteriormente, há uma redução das inclusões não metálicas a 2 m, 4m, 6 m do início do lingote, além das amostras retiradas na estabilização do lingotamento e no distribuidor. Ficou constatato também que há

um aumento considerável de inclusões do distribuidor para a primeira amostra do lingote (2m). Os dados podem ser analisados no artigo. Como foi visto na amostra onde o fluxo de lingotamento é estável, a densidade e fração de área foram 25,9 por  $\text{mm}^2$  e 0,0031% respectivamente.

Zhen Li *et al.* (2015) comparou os diferentes resultados obtidos pelos processos de desoxidação por silício e por alumínio através do oxigênio total ( $w(\text{T[O]})$ ) medido por EDX. Ficou demonstrado que o número de inclusões se reduziu do distribuidor para nas diferentes amostras do lingote, indicando a eficiência na limpeza pelo distribuidor e molde de lingotamento, como mostra a figura 67.

Figura 67 –  $w(\text{T[O]})$  no distribuidor e em diferentes partes do lingote.



Fonte: Adaptado de ZHEN Li *et al.* 2015.

A comparação da desoxidação ao silício com alumínio mostrou que possuem a mesma tendência, no que se refere, a densidade de inclusões e a fração de área ocupada por elas. Nas amostras de lingotamento estável, a média de densidade de inclusões de aços desoxidados ao alumínio é 3,3 por  $\text{mm}^2$ , menor que desoxidado ao silício. Além de fração de área ocupada por desoxidação ao alumínio foi de 36% da do silício. Além do mais, o tamanho das inclusões produzidas por desoxidação ao alumínio foi menor que as produzidas por desoxidação ao silício, porém, a densidade e fração de área ocupado do processo com silício é mais estável, possibilitando maior estabilidade no controle de qualidade, de acordo com Zhen Li *et al.*, (2015).

Ficou demonstrado por Zhen (2015), baseado em outros estudos, que na desoxidação ao silício no aço líquido há a ligação deste com o oxigênio, formando inclusões de  $\text{SiO}_2$  para

completar a pré-desoxidação com a adição de Fe-Si. Depois da adição do alumínio, este se une não só ao oxigênio remanescente para formar inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mas também captura o oxigênio produto da pré-oxidação ( $\text{SiO}_2$ ) formando inclusões  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

No processo de desoxidação por alumínio, este primeiro elimina quase todo o oxigênio no aço líquido e o ferro-silício é apenas acrescentado para ajustar a composição do aço. Isto explica por que as principais inclusões por desoxidação ao alumínio são  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnS}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$  com algumas complexas de  $\text{MgO}$ ; enquanto na desoxidação ao silício são inclusões  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e poucas complexas  $\text{MgO}$ .

Quanto as inclusões contendo  $\text{MnS}$ , apesar de não ser o foco principal do artigo, estas foram encontradas como do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnS}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnS}$  nucleadas ao redor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em forma esférica com tamanho de cerca de  $5\ \mu\text{m}$ . Como se sabe, inclusões de  $\text{MnS}$  precipitam sobre núcleos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou se formam durante ao final solidificação.

### 3.7.3 Desoxidação utilizando Magnésio e Alumínio

O artigo proposto por Tong-sheng Zhang *et al.* (2014) fez um comparativo do processo de desoxidação utilizando magnésio e alumínio, assim como a influência destes elementos na formação de inclusões não metálicas. O artigo observou o número de inclusões superiores a  $5\ \mu\text{m}$ , o tamanho médio delas, sua morfologia através de MEV e composição por EDS. O processo de produção das amostras está mais detalhado no referido trabalho, sendo que, foram analisadas inclusões tendo óxidos como núcleo e sulfetos de manganês precipitados sobre eles. Foi adicionado magnésio nas amostras de laboratório de composição química de acordo com a tabela 8. Foi mantida a temperatura de 1873 K por 1 minuto, 5 minutos e 10 minutos, seguido de resfriamento em banho de gelo. Observou-se que a adição de Mg aumenta o número de inclusões significativamente, porém, este número se reduz com o tempo, devido ao coalescimento das inclusões e a separação por flotação. Além disso, observou-se que há uma formação de muitos  $\text{MnS}$ ; no entanto; o magnésio não interfere muito em seu tamanho. Segundo Tong-sheng Zhang *et al.* (2014) a análise das amostras via microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química via EDS mostrou que o fundido possui inclusões variadas de  $\text{Mg-Al-O-S}$ , principalmente óxidos complexos como  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , com sulfetos precipitados sobre os mesmos na amostra 1 na figura 68 (b).

Tabela 8 - Composição química das amostras 1, 2 e 3.

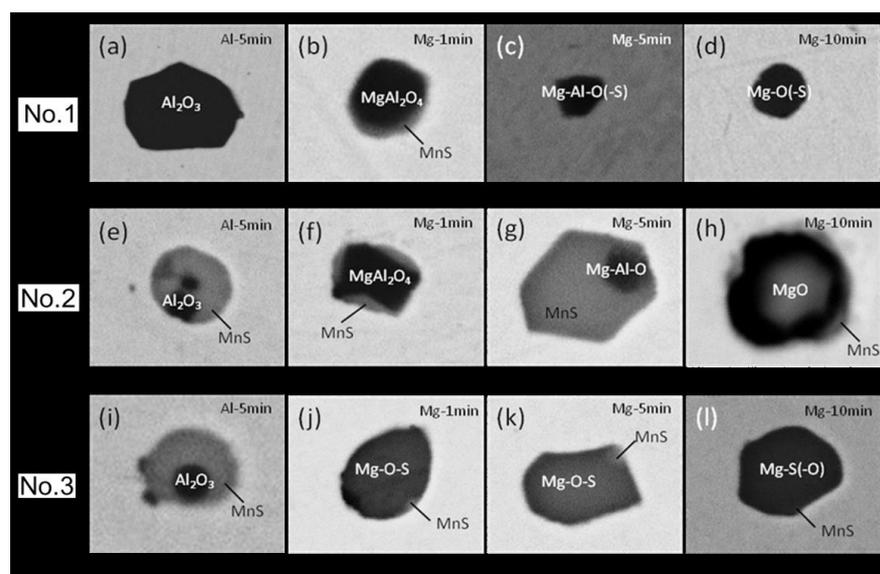
Amostra No.	[Al]	[Mg]	[O]	[S]	[Mn]
1	0,197	0,0046	0,0006	0,003	0,035
2	0,131	0,0018	0,0004	0,045	0,41
3	0,176	0,0094	0,0005	0,050	0,45

Fonte: Adaptado de TONG-SHENG ZHANG *et al.*, 2014.

Ficou demonstrado que na amostra 2 na figura 68 (e) até 68 (h), corre uma modificação da inclusão de  $Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4 \rightarrow MgO$ , devido a precipitação dos sulfetos de manganês, por causa do maior teor de enxofre (0,045%).

O aumento do teor de Mg levou a observação de inclusões de Mg-O-S + MnS. Com o tempo, inclusões complexas de MgO+MnS são geradas após 10 minutos da adição de Mg. Não foram encontrados sulfetos de manganês na amostra 3. Assim, especulou-se que o Mg tem maior afinidade de reação com óxidos em relação ao MnS.

Figura 68 - Imagens de MEV e análise química via EDS de diversos óxidos nas 3 amostras.



Fonte: Adaptado de TONG-SHENG ZHANG *et al.*, 2014.

Como ficou demonstrado neste trabalho e nos dois anteriores, os processos de desoxidação são determinantes no tipo de óxidos formados no banho metálico. Em todos os casos, houve a formação de sulfetos de manganês sobre estes ou associado com óxidos mistos, dependendo do teor de enxofre encontrado nas composições químicas.

### 3.7.4 Influência da escória na modificação de óxidos e precipitação dos MnS

Como foi apresentado no item anterior, a produção dos óxidos vai depender também do método de desoxidação empregado. Por isso, uma das atribuições do uso de escórias na metalurgia da panela é o controle destas inclusões não metálicas durante o refino secundário, sendo que, as escórias são compostas por óxidos básicos e ácidos. O controle da composição química e basicidade da escória na produção de aços especiais vai depender da presença de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ ; com teores menores de óxidos de ferro, manganês e traços de outros elementos. Portanto, este item irá aprofundar a influência da escória na formação dos óxidos e a deposição dos sulfetos de manganês sobre eles.

Ter o controle das inclusões não metálicas é fundamental para boas propriedades mecânicas e aplicação de aços rolamento alto carbono GCr15 (PENG-JU CHEN *et al.*, 2017). O artigo fez uma abordagem dos sulfetos de manganês neste tipo de aço, produzido a partir de um convertedor LD (BOF) de 120 T com refino em forno panela (LF-FP) de 70 T, seguido de tratamento no RH e finalmente terminando no lingotamento contínuo. Durante o processo foi utilizado ferro-alumínio para desoxidação; assim como; ferro-manganês, ferro-silício, ferro-cromo como elementos de liga para ajuste de composição química. Foram utilizadas três formas de dessulfuração por diferentes composições de refino, produzindo três diferentes amostras para investigar o comportamento dos MnS ao final do refino no LF.

A composição da escória de refino no forno panela que requer os parâmetro de dessulfuração, incluindo a basicidade ótica calculada ( $A$ ), a basicidade binária ( $R_2 = \frac{\%(\text{CaO})}{\%(\text{SiO}_2)}$ ) e temperatura de refino é mostrada na tabela 9. O  $L_s$  chamado de razão de partição, é a proporção de concentração de enxofre, calculado de acordo com a distribuição na escória e no aço. A composição química das amostras se encontra no artigo.

Tabela 9 - Composição final da escória de refino, % em massa e temperatura em K.

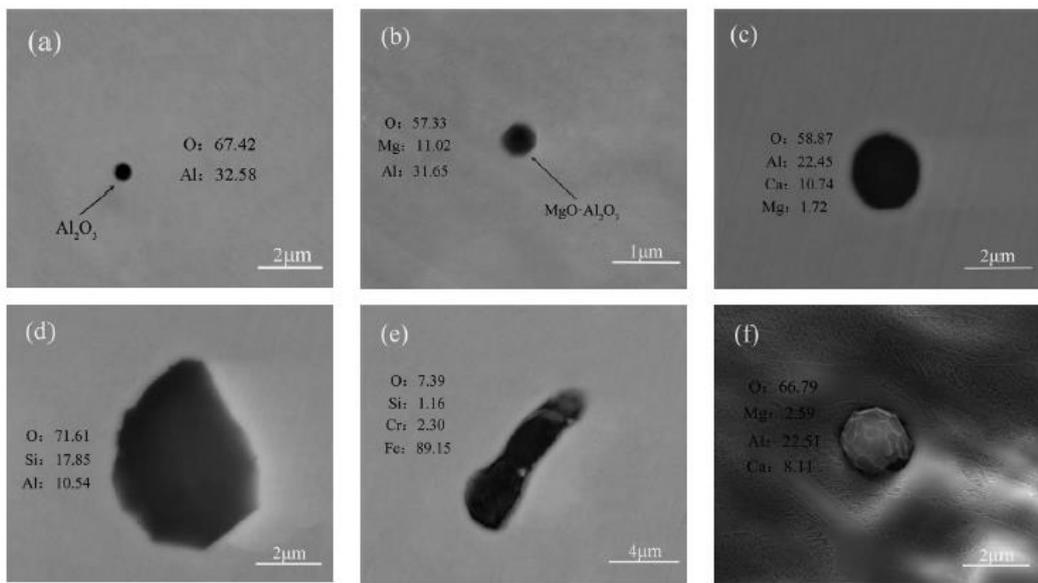
Amostra	Composição de escória de refino/massa%					T/K	$\Lambda$	$R_2$	Log $L_s$
	(CaO)	(MgO)	( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	( $\text{SiO}_2$ )	(S)				
1 <sup>#</sup>	60,05	2,73	30,36	5,06	1,43	1835	0,792	11,87	2,554
2 <sup>#</sup>	58,71	3,19	30,84	5,77	1,13	1850	0,786	10,18	2,577
3 <sup>#</sup>	55,67	3,86	32,46	6,17	1,15	1835	0,776	9,02	2,758

Fonte: Adaptado de PENG-JU CHEN *et al.* 2017.

O efeito da composição da escória de refino na distribuição da proporção do enxofre entre escória e metal foi avaliado no artigo, pois de acordo com estudos anteriores, a capacidade de dessulfuração no forno panela usado para aço rolamento pode ser descrito pela proporção de distribuição do enxofre ( $L_s$ ); sendo essencialmente afetada pela basicidade óptica  $A$ . Esta por sua vez é determinada pela composição, do alumínio dissolvido no metal e temperatura de refino ( $T/K$ ). As condições no estudo eram:  $1830\text{ K} \leq T \leq 1855\text{ K}$ ;  $0,020\text{ massa\%} \leq \%[Al_s] \leq 0,050\text{ massa\%}$ ;  $0,760 \leq A \leq 0,790$ ; a relação entre  $\text{Log } L_s$  e  $A$ , concentração de alumínio dissolvido e temperatura. Ajustando-se fatores experimentais, obtém-se a equação 16. Se o alumínio dissolvido e a  $T$  estiverem bem controlados, a capacidade de dessulfuração da escória cresce à medida que aumenta a  $A$  até alcançar 0,778, porém, reduz o crescimento a partir deste número (PENG-JU CHEN *et al.*, 2017). De acordo com os autores, quando a basicidade óptica ( $A$ ) atingir 0,776 na escória de refino, temos o menor teor de enxofre, em torno, 0,0020 massa%. A partir desta escória, foram analisados os óxidos formados, principalmente o  $Al_2O_3$  devido ao uso de alumínio como desoxidante, além de óxidos espinélios (MA) e poucos óxidos complexos (CMA) como mostra figura 69.

$$\text{Log } L_s = - 433,069 + 17\ 412/T + 0,445 \log\%[Al_s] + 1118,30\ A - 728,47\ A^2 - 0,09671w(SiO_2) - 0,04877w(Al_2O_3) \dots \dots \dots (16)$$

Figura 69 - Análise de inclusões não metálicas por MEV e EDS. (a)  $Al_2O_3$ ; (b) esférica  $MgO \cdot Al_2O_3$  (MA); (c) esférica  $CaO-MgO-Al_2O_3$  (CMA); (d) pequenas inclusões de alumino-silicatos; (e) inclusões de silicatos mistas com Cr e Fe; (f) esférica  $CaO-MgO-Al_2O_3$  (CMA).



Fonte: Adaptado de PENG-JU CHEN *et al.*, 2017.

É conhecido que MgO e CaO na escória de refino ou refratários serão reduzidos pelo alumínio ou carbono no banho metálico, assim, o magnésio e cálcio aparecem dissolvidos no metal líquido. Quando traços de magnésio são encontrados no banho, logo há uma reação do  $Al_2O_3$  com MgO formando MA. O MA é um óxido complexo estável do sistema binário MgO -  $Al_2O_3$ . O cálculo da estabilidade do sistema binário demonstrou que com o teor de alumínio e magnésio em cada amostra de aço 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> e 3<sup>#</sup>. As inclusões de MA são mais estáveis, pois o MgO que as formam, tem maior incidência que CaO na escória de refino e refratários. Além disso, o magnésio dissolvido aparece antes do cálcio. Isto se deve ao fato que a taxa de difusão do magnésio ser mais rápida que a do cálcio na mesma matriz. Também, as inclusões de MA são mais fáceis de formar que CA.

Os resultados experimentais do referido trabalho, indicam através da tabela 10 que há mais inclusões de MA do que CMA depois do refino em forno panela, devido aos comentários anteriores. O número deste tipo de inclusão aumenta, à medida que se reduz o teor de enxofre nas amostras. Quanto maior a redução de MgO no banho, demonstra que mais  $Al_2O_3$  foi combinado para formar MA.

Tabela 10 - Distribuição percentual de inclusões encontradas nas amostras.

Amostra	MnS	MA			CMA			MnS/TiN	Outros
		MA	MA/MnS	MA/TiN	MA/Mn/TiN	CMA	CMA/MnS		
1 <sup>#</sup>	28,05	7,32	21,95	7,32	10,97	7,32	3,66	2,44	10,97
2 <sup>#</sup>	22,78	16,46	17,72	6,33	11,39	6,33	2,53	2,53	13,93
3 <sup>#</sup>	14,10	24,36	11,54	8,98	11,54	11,54	2,56	3,85	11,53

Fonte: Adaptado de PENG-JU CHEN *et al.*, 2017.

Os cálcio aluminatos são estáveis quando o cálcio dissolvido for de 2 ppm em aço rolamento. Peng-ju Chen *et al.* (2017), mostrou baseado em outros trabalhos, que a transformação das inclusões segue o seguinte: MA → CMA → CA, sendo que, o CA precisa de um tempo considerável. Isto explica, porque mesmo com 6 a 9 ppm de cálcio nas 3 amostras do referido trabalho, não houve existência de inclusões de CA separadamente.

Como mostrado na figura 69 e tabela 11 (medida do diâmetro médio e máximo das inclusões contendo MnS), as inclusões de MA são menores em tamanho que as do tipo CMA, e a concentração de  $Al_2O_3$  e MgO no CMA é determinada pela concentração do cálcio dissolvido. O CaS precipitará na superfície das inclusões de CMA quando a atividade do  $Al_2O_3$  é a menor possível.

Tabela 11 - Diâmetro médio e máximo contendo inclusões MnS em  $\mu\text{m}$ .

Amostra					
	MnS	MA/MnS	MA/Mn/TiN	CMA/MnS	MA/TiN
1 <sup>#</sup>	0,47/1,09	0,79/1,33	0,88/1,24	1,94/2,99	0,93/1,09
2 <sup>#</sup>	0,43/0,89	0,61/1,02	0,71/1,12	1,75/2,49	0,78/1,01
3 <sup>#</sup>	0,37/0,67	0,52/0,75	0,76/1,15	1,65/2,04	0,83/0,98

Fonte: Adaptado de PENG-JU CHEN *et al.*, 2017.

### 3.8 Influência dos óxidos na distribuição dos sulfetos de manganês

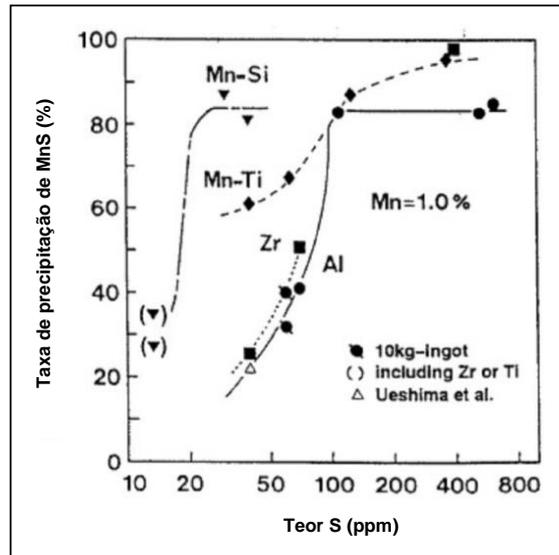
Este capítulo será dedicado ao estudo de inclusões de óxidos como sítios nucleantes de sulfetos de manganês. Os tópicos anteriores ligados a metalurgia da panela, como processos de desoxidação e influência da escória, foram apresentados para elucidar a formação dos principais óxidos que servirão de substrato para deposição dos sulfetos de manganês. Inicialmente este capítulo apresentará o mecanismo de precipitação dos MnS para depois demonstrar como estes se comportam em diferentes tipos de óxidos, gerados em diferentes processos de produção de aço. O objetivo é mostrar a morfologia dos sulfetos de manganês precipitados como pequenas partículas ou cobrindo completamente os óxidos. Por último, será estudada a modificação dos óxidos pela adição de cálcio, pois este ajuda na transformação em inclusões líquidas, interferindo na precipitação do MnS.

#### 3.8.1 Mecanismo de precipitação do sulfeto de manganês nos óxidos

Tendo em vista os diferentes elementos de liga e os processos de desoxidação do item (3.7) no trabalho de Wakoh, Sawai e Mizoguchi (1996) fica evidenciado que estes elementos e processos influenciam na precipitação de MnS, variando-se o teor de enxofre. Como já foi apresentado, o enxofre fica distribuído entre óxidos complexos líquidos e o aço fundido. Baseado na figura 70, o comportamento de precipitação do MnS com 1% de Mn em massa é caracterizado de acordo com o teor de enxofre como segue:

- 1)  $S < 0,002$  em massa: o nº de MnS precipitados é muito pequeno para quaisquer óxidos.
- 2)  $0,002 \leq S < 0,01$  em massa: o nº de MnS precipitados vai depender do tipo de óxido.
- 3)  $S \geq 0,01$  em massa: o nº de MnS precipitados vai ser alto para quaisquer óxidos.

Figura 70 - Relação MnS precipitado pela variação do S para diferentes óxidos.

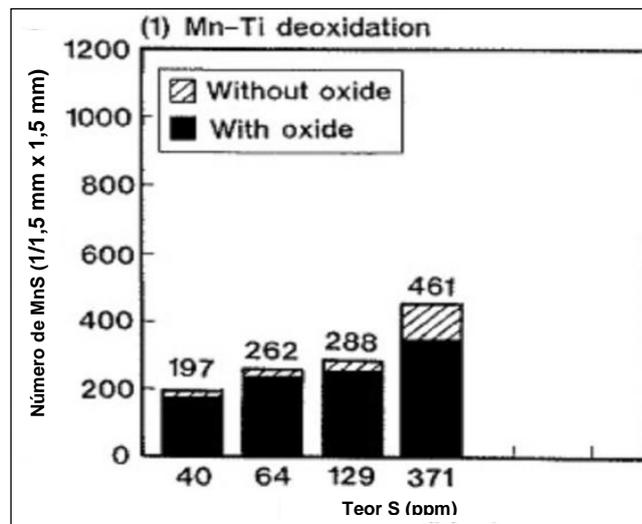


Fonte: Adaptado de WAKOH *et al.*, 1996.

No caso (1) a precipitação é baixa, mesmo para óxidos como Mn/Si devido à pequena quantidade de S dissolvida nos óxidos. Além disso, a precipitação inicia para estes casos a uma temperatura de 1320 °C que reduz muito a difusão do Mn e S. Entretanto, foi obtido uma boa quantidade de MnS precipitados em óxidos, mesmo com baixos índices de S, pois a distância entre estes óxidos era pequena.

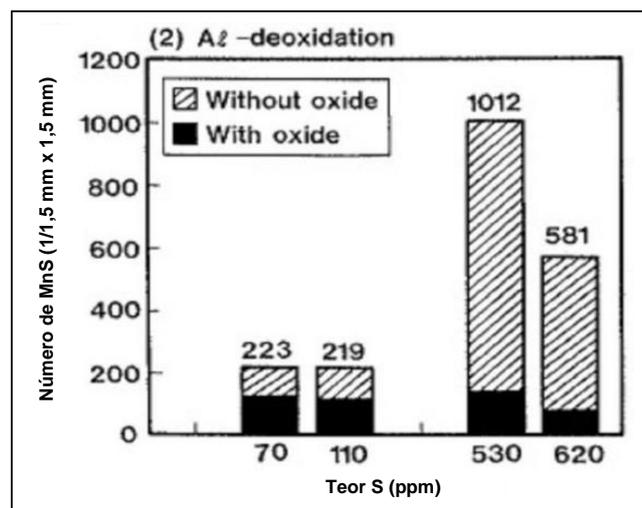
Para o caso (2) foi constatado que os óxidos que possuem maior capacidade de formar MnS e baixos pontos de fusão, tem melhor eficiência para precipitação de MnS. Óxidos Mn/Si têm boa solubilidade de MnS facilitando sua precipitação, pois o Mn/Si é líquido a 1250 °C deixando a atividade do MnS baixa. Os óxidos de Mn/Ti possuem alta capacidade de formar MnS, justificando sua eficiência. No entanto, óxidos como de Al e Zr apresentam baixa solubilidade de MnS, dificultando a precipitação. Por isso, pode-se observar nas figuras 71 e 72 que óxidos de Mn/Ti são mais eficientes na precipitação do que óxidos de Al.

Figura 71- Número de MnS por área formados pela variação do teor de S na desoxidação por Mn-Ti.



Fonte: Adaptado de WAKOH *et al.*, 1996.

Figura 72- Número de MnS por área formados pela variação do teor de S para desoxidação por Al.



Fonte: Adaptado de WAKOH *et al.*, 1996.

Finalmente o caso (3) pode ser mais bem explicado pelo o produto de solubilidade  $[Mn][S]$  que atinge supersaturação; uma nucleação heterogênea é atingida, já que, à frente de solidificação nestes casos pode também interferir como sítio de nucleação de MnS. Justifica-se assim, o aumento do número de MnS sem óxidos da figura 71 acima 400 ppm.

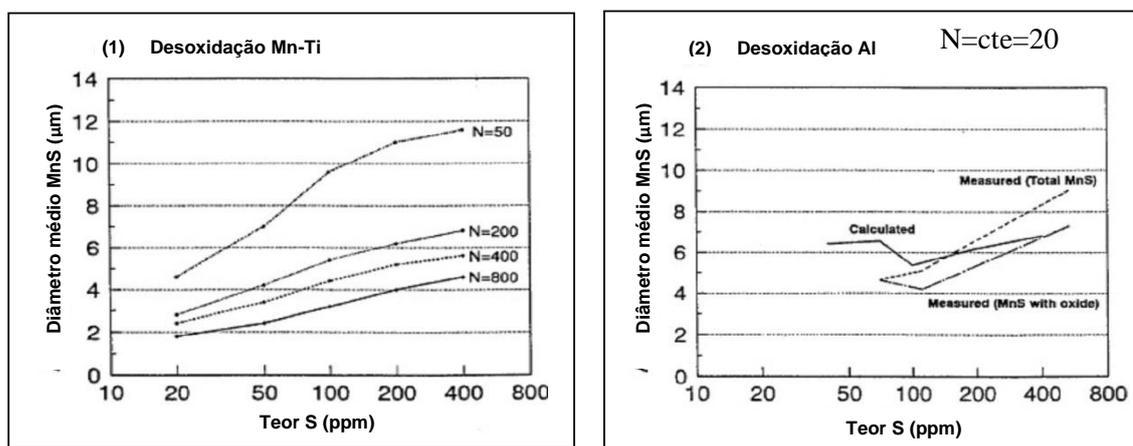
Portanto, para que os óxidos funcionem como nucleantes, é necessário que estes tenham baixa temperatura de fusão, alta capacidade de sulfetar e a distância entre eles seja pequena para uma melhor distribuição dos precipitados de MnS. Por esta baixa temperatura de fusão é que será discutido no item 3.8.4 o uso de Ca para aumentar a janela para inclusões

com baixo ponto de fusão; no entanto; foi constatado que inclusões líquidas não foram muito eficientes como substrato para precipitação de sulfetos de manganês ou sua remoção.

### 3.8.2 Diâmetro das inclusões de MnS variando-se a taxa de óxidos

Dois casos foram propostos a fim de analisar o diâmetro médio das inclusões de MnS em função do teor de enxofre. No primeiro caso manteve-se a taxa de precipitação constante e variou-se o número de óxidos ( $N = \text{sítios}$ ). Conclui-se que à medida que o número de óxidos aumenta, ocorre a redução do diâmetro médio como demonstra a figura 73 (a). No segundo caso da figura 73 (b), manteve-se o número de óxidos em 200 e variou-se a taxa de precipitação. Constatou-se que dois fatores atuavam mutuamente: primeiro, à medida que o S aumentava, havia a redução do diâmetro dos MnS pelo incremento do número de sítios; segundo o aumento do S também aumentava o produto de solubilidade  $[\text{Mn}][\text{S}]$ , alargando o diâmetro (WAKOH *et al.*, 1996). Assim, como ilustra a figura 73 (b), nos teores abaixo de 70 ppm os fatores se equilibravam, mantendo constante o diâmetro. Quando alcançamos de 70 a 100 ppm ocorre uma redução do diâmetro pela elevação do número de sítios; acima de 100 ppm o diâmetro aumenta, pois o produto de solubilidade supera a redução devido aos sítios.

Figura 73– (a) Diâmetro médio pelo teor de S variando-se o número de sítios (N), (b) Diâmetro médio variando-se a taxa de precipitação.



Fonte: Adaptado de WAKOH *et al.*, 1996.

Como foi discutido, os sulfetos de manganês precipitam em grande quantidade com adição de Mn-Ti, seguido de Mn-Ti e Al, aumentando-se o teor de enxofre durante a desoxidação. Ficou constatado também que aumentando o número de sítios nucleantes, diminuiu o diâmetro médio dos MnS. Além disso, o aumento do teor de enxofre elevou o diâmetro médio dos MnS precipitados sobre óxidos, devido ao aumento do produto de solubilidade  $[\text{Mn}][\text{S}]$ .

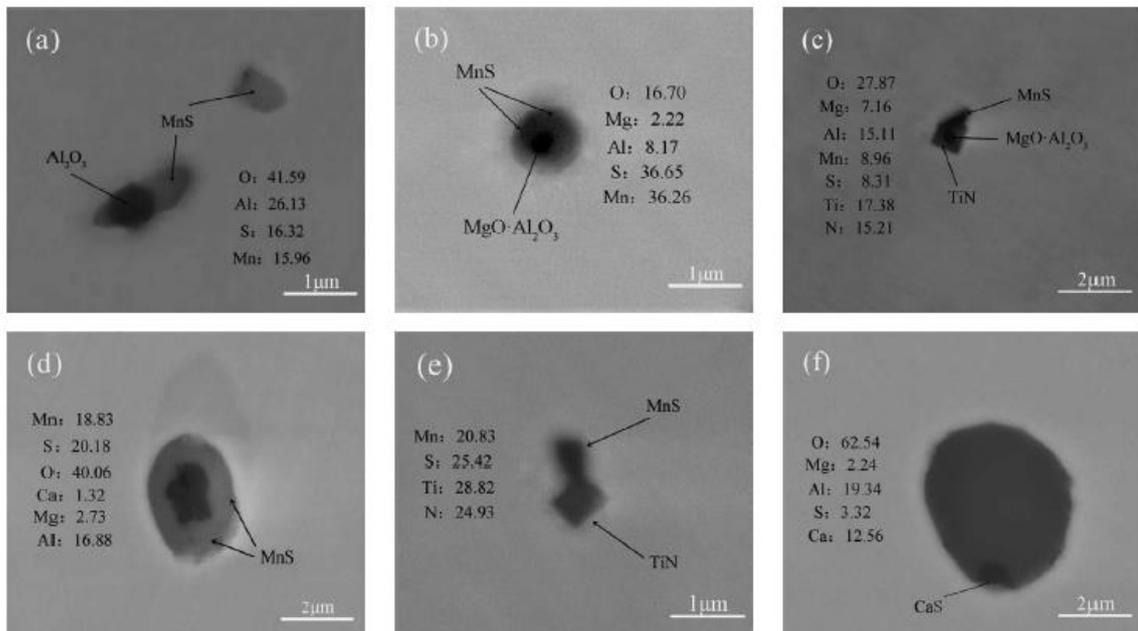
### 3.8.3 Efeito do teor de enxofre na precipitação de MnS em óxidos complexos

Como foi visto no capítulo anterior os sulfetos de manganês aderem à superfície de óxidos, aumentando o diâmetro médio destas inclusões complexas. Neste item serão analisados como o teor de enxofre influencia no tamanho das inclusões mistas MnS-óxido. Além disso, será apresentado diferentes morfologias destes MnS sobre estes óxidos.

Novamente, o artigo apresentado no item 3.7.4 de Peng-ju Chen *et al.* (2017), analisa como o teor de enxofre interfere na morfologia e tamanho dos sulfetos de manganês precipitados sobre óxidos tipo espinélios (MA) e cálcio aluminatos.

Foi observado que a maior quantidade de inclusões não metálicas são os óxidos-sulfetos. Os tipos de óxidos e a concentração de enxofre nas amostras, indicam a proporção de MnS precipitados sobre estes óxidos. A morfologia e a composição química das inclusões de sulfetos de manganês com inclusões são mostrados nas amostras metalográficas da figura 74. Há diferença de morfologia entre o MA encapsulado com MnS/TiN de aquele somente encapsulado pelo TiN. A inclusão MA somente com TiN é mostrada na figura 74 (f).

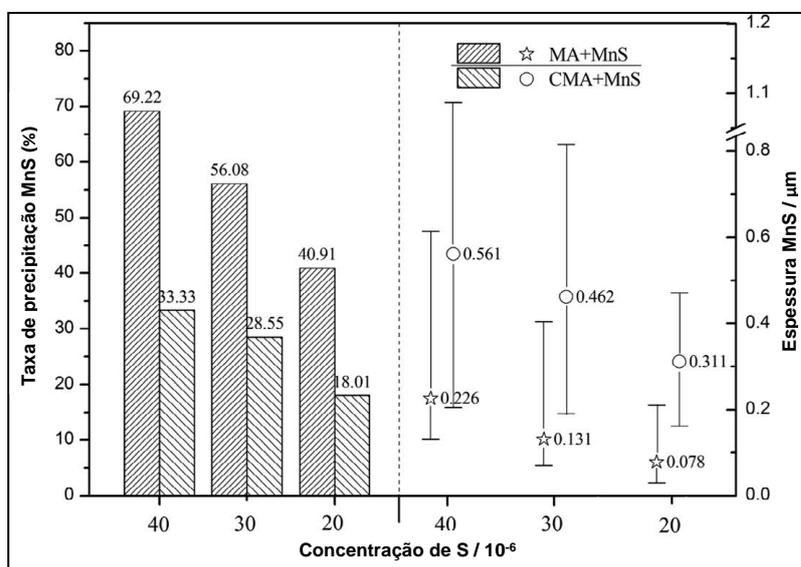
Figura 74 - Imagens metalográficas das inclusões contendo MnS e análise por EDS. (a) MnS e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encapsulado e orientado com MnS ; (b) MA encapsulado com MnS; (c) MA encapsulado com MnS e TiN; (d) inclusões de CMA encapsulado com MnS; (e) um pouco de MnS combinado com TiN; (f) um pouco de CaS precipitado no CMA.



Fonte: Adaptado de PENG-JU CHEN *et al.*, 2017.

A relação entre taxa de precipitação e espessura do MnS nas inclusões de MA e CMA são mostradas na figura 75 (PENG-JU CHEN *et al.*, 2017). Constatou-se que taxa de precipitação e espessura média dos sulfetos de manganês, sobre os MA e CMA, diminui na mesma relação de redução do teor de enxofre. Além disso, a taxa de precipitação é maior sobre as inclusões de MA do que CMA. As espessuras médias dos MnS sobre MA são 0,23  $\mu\text{m}$ ; 0,13  $\mu\text{m}$  e 0,08  $\mu\text{m}$  nas amostras 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> e 3<sup>#</sup>. Ao analisar a espessura média sobre as inclusões de CMA temos 0,56  $\mu\text{m}$ ; 0,46  $\mu\text{m}$  e 0,31  $\mu\text{m}$  para mesmas amostras em ordem; demonstrando ser de 2,5 a 4,5 maior nas inclusões encapsuladas por MnS em CMA em relação as de MA.

Figura 75 - Efeito do enxofre na proporção de precipitação e espessura do MnS nas inclusões MA e CMA.



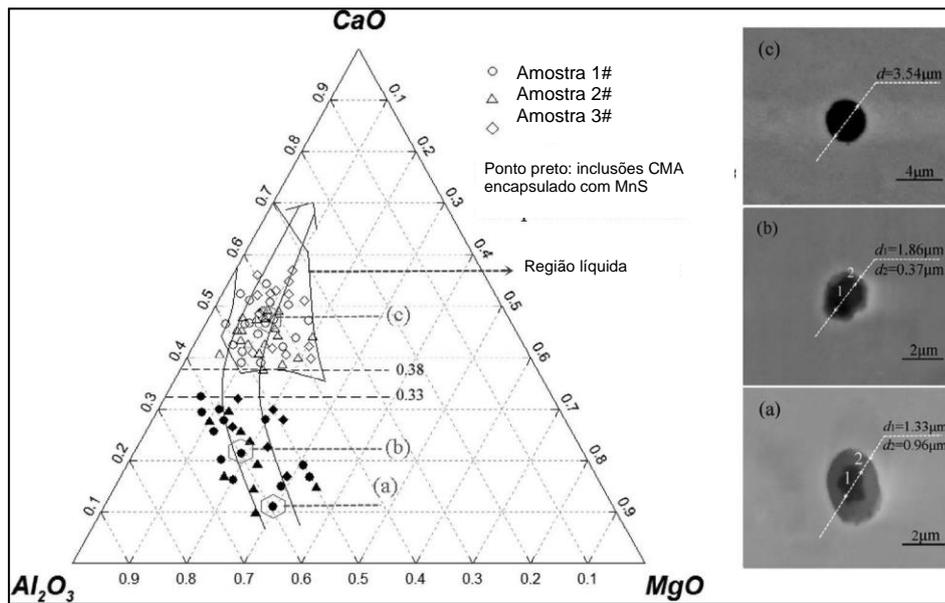
Fonte: Adaptado de PENG-JU CHEN *et al.*, 2017.

A figura 75 indica a precipitação sobre núcleos de inclusões de MA muda de cobertura total para parte desta. Peng-ju Chen *et al.* (2017) comentou que nas amostras 1<sup>#</sup> e 2<sup>#</sup> o MnS precipita ao redor das inclusões de MA, porém, na amostra 3<sup>#</sup> apenas parte, devido ao menor teor de enxofre. Os resultados experimentais estão de acordo com os calculados.

Comparando-se a análise dos resultados encontrados referentes ao tamanho e tipo das inclusões encontradas nas figuras 74, constata-se que os MnS contêm inclusões menores que alumino-silicatos em 74 (d). Muitos destes CMA são menores que os alumino-silicatos (Figuras 74 (c) e 74 (f)). Quando um MnS precipita sobre a superfície de inclusões MA ou CMA, a aglomeração ou a crescimento destas é inibido. Isto é um mecanismo para controle do tamanho destas inclusões, além de ajudar na dispersão de MnS que foi visto anteriormente.

Os tipos de inclusões CMA foram analisados via SEM/EDS e metalograficamente para se entender o mecanismo de precipitação em todos os tipos de inclusões. A distribuição de composição das inclusões encapsuladas de MnS ou não, são marcadas no diagrama ternário CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentado na figura 76 (PENG-JU CHEN *et al.*, 2017), sendo a região líquida desenhada via software FactSage6.4 a 1835 K.

Figura 76 - Diagrama ternário CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostrando inclusão de CMA encapsuladas por MnS nas amostras 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> e 3<sup>#</sup> (FactSage6.4 a 1835 K).



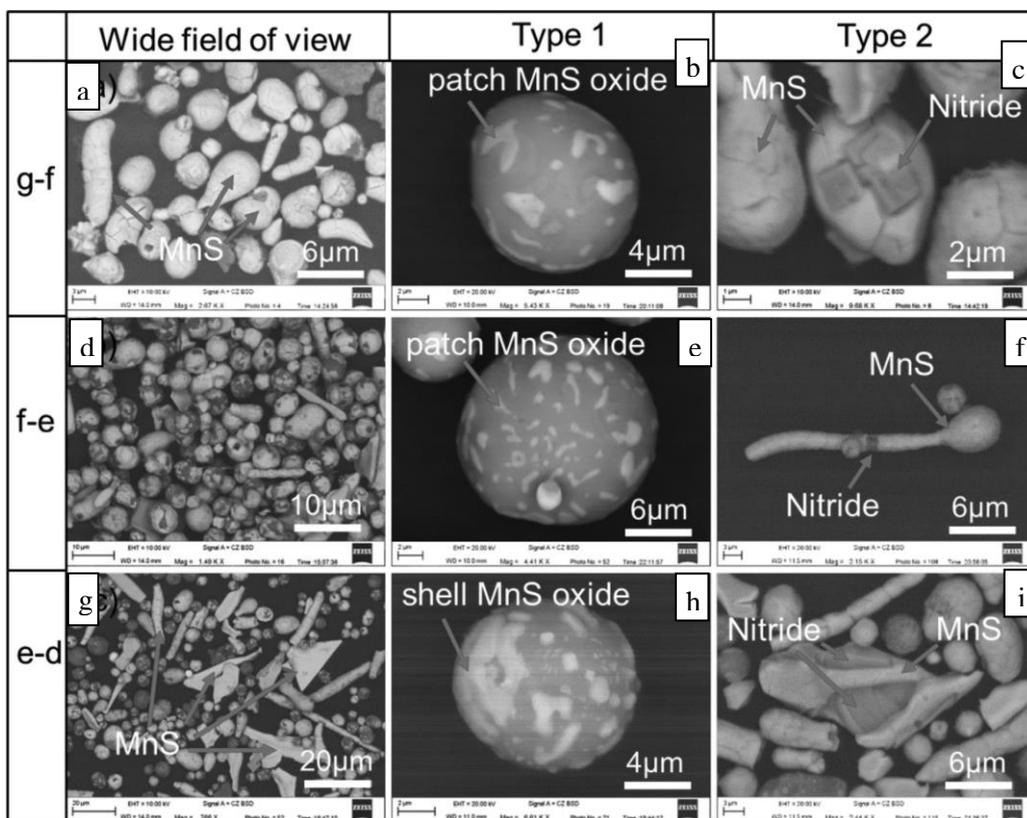
Fonte: Adaptado de PENG-JU CHEN *et al.*, 2017.

Como se observa na figura 76, os MnS podem precipitar nas inclusões de CMA quando o percentual molar de CaO é menor que 33% (0,33) nas amostras 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> e 3<sup>#</sup>. No entanto, se o teor de CaO for superior a 38% (0,38) o MnS não precipita, devido ao tempo longo para inclusões de MA reagirem com o cálcio dissolvido. Se estas são difíceis de flutuar na escória de refino no RH em curto espaço de tempo, deve-se evitar a formação de grandes inclusões CMA durante a dessulfuração e modificá-las pela precipitação de MnS. Segundo Peng-ju Chen *et al.* (2017), somente inclusões de CMA com alto ponto de fusão são capazes de servir de núcleo para precipitação dos sulfetos de manganês. De acordo o que foi observado, quando o tamanho da inclusão CMA aumenta, a espessura do MnS sobre esta diminui com o aumento percentual molar de CaO em cada amostra. Peng-ju Chen *et al.* (2017) ainda comenta que para reduzir o dano das inclusões de CMA é necessário controlar a basicidade óptica da escória e o tempo de reação das inclusões de MA com Ca dissolvido.

Como foi demonstrado, os sulfetos de manganês podem precipitar sobre espinélios (MA) e cálcio aluminatos inibindo o coalescimento e crescimento destes. Além do mais, MnS podem precipitar sobre parte destas inclusões.

Assim, como apresentado no trabalho de Xuewei Zhang *et al.* (2017) na figura 8, suas amostras analisadas continham óxidos e nitritos com MnS refinados sobre sua superfície, mostrados em detalhe na figura 77. Nas figuras 77 (b) e 77 (h) os sulfetos de manganês precipitam como emendas e conchas. Já os nitretos também servem como base ou associados a estes sulfetos de manganês nas figuras 74 (c) e 74 (i).

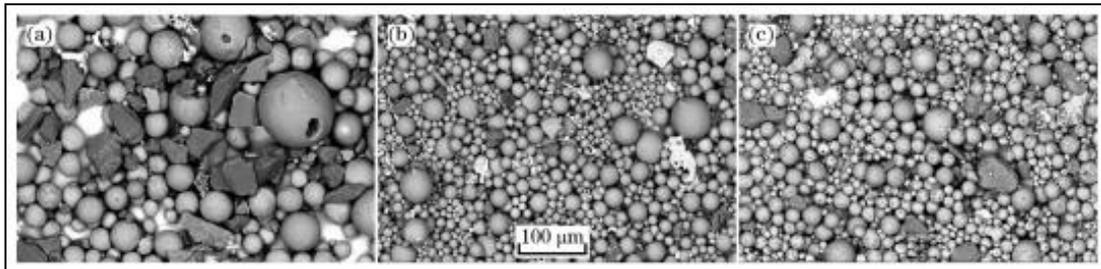
Figura 77- Morfologia em três dimensões de MnS sobre óxidos (b, e, h) e nitretos (c, f, i).



Fonte: Adaptado de PENG-JU CHEN *et al.*, 2017

No artigo proposto Wang *et al.* 2015, apresentado no item 3.3.2 e que trata da termodinâmica de precipitação de sulfetos de manganês sobre óxidos, se observam inclusões mais grosseiras que as mostradas na figura 74 e 77. Como mostra a figura 78, a maioria das inclusões analisadas é esférica, variando de 10 até 100  $\mu\text{m}$ .

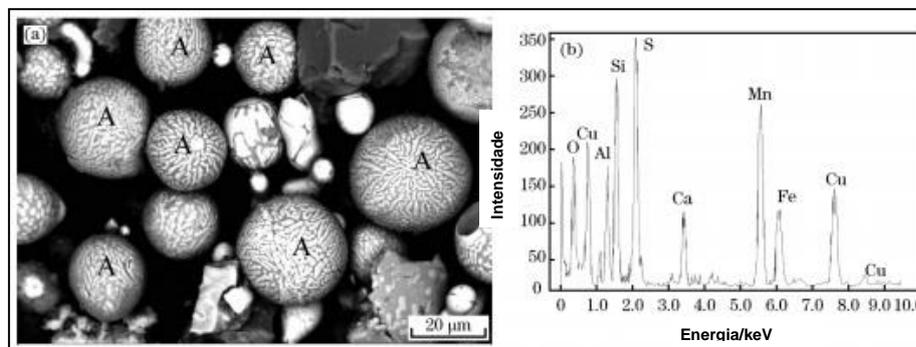
Figura 78- Morfologia das inclusões esféricas retiradas da amostra por solução eletrolítica.



Fonte: Adaptado de WANG *et al.*, 2015.

A figura 79 mostra que a maioria das inclusões esféricas são do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2\text{-MnS}$  (AMS-MnS). A composição dos elementos químicos das inclusões marcadas com a letra A na figura 79 (a) é composta principalmente por oxigênio e silício. O tamanho medido destas partículas foi de 10 a 30  $\mu\text{m}$ . As inclusões possuíam estrias sobre a superfície com composição de MnS, pequenas quantidades de alumínio e oxigênio pela análise EDS. A análise das estrias de MnS depositadas sobre as inclusões  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2\text{-MnS}$  (AMS-MnS) mostraram um tamanho não superior a 1  $\mu\text{m}$ .

Figura 79 -(a) Morfologia por MEV de inclusões AMS-MnS (b) Análise química EDS em A.



Fonte: Adaptado de WANG *et al.*, 2015.

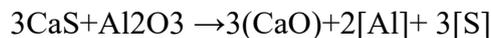
Portanto, neste tópico foi possível compreender como os sulfetos de manganês precipitam sobre óxidos, sendo como precipitados que englobam todo o óxido (Peng-ju Chen *et al.*, 2017), ou já seja cobrindo parte deste ou apenas como refinado segundo resultados de Wang *et al.* (2015) e Xuewei Zhang *et al.* (2017). Também foi visto que os sulfetos de manganês se apresentaram precipitados sobre nitritos. As composições dos núcleos óxidos se mostraram complexos, podendo ser inclusões CMA, AMS, CA e MA. Tudo dependendo do tipo de aço, composição química e condições de processo de cada estudo citado neste capítulo.

### 3.8.4 Influência do cálcio na modificação da alumina

Assim como foi mostrado ao longo desta revisão, a alumina é um dos agentes de nucleação comumente encontrado nos sulfetos de manganês. Além disso, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deve ser controlado, por prejudicar as propriedades mecânicas e seu alto ponto de fusão que dificulta sua transformação em inclusão líquida para remoção pelas escórias de refino. No entanto, este óxido pode ser modificado para inclusões complexas do sistema  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (cálcio aluminatos-CA), através da adição de cálcio. Também se pode formar inclusões complexas de  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (CMA). Portanto, para se entender como o  $\text{MnS}$  precipita sobre os óxidos; é necessário entender a formação destas inclusões no banho líquido em diferentes tipos de aço, a influência da escória e a modificação dos mesmos por adição de cálcio. Outro fator importante é que o cálcio acaba competindo com o manganês na captura do enxofre para formação do  $\text{CaS}$ , como apresentado na figura 37. Portanto, interfere também na formação do  $\text{MnS}$  e sua precipitação sobre os óxidos no banho metálico.

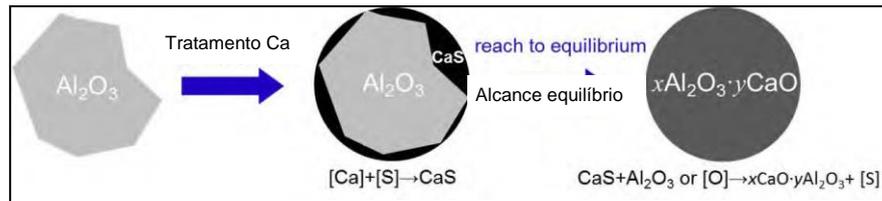
Conforme estudos de Ying Ren *et al.* (2014), cujo trabalho era analisar a influência do cálcio nas inclusões de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e espinélios (MA), com baixo e alto teor de enxofre em amostras do CA. Foram produzidas amostras de aço tubo, utilizando-se  $\text{FeS}$  para aumentar o teor de enxofre para 310 ppm. Após, foi adicionado no metal fundido o  $\text{Ca-Si}$  30% para tratamento com cálcio, analisando-se as inclusões antes desta adição e 1 minuto, 10 minutos e 30 minutos após a adição.

É de conhecimento que as inclusões de  $\text{CaS}$  são geradas como uma fase de transição, a partir da adição de cálcio que dissolvido junto com o enxofre forma  $\text{CaS}$ , modificando inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$  para cálcio aluminatos, mostrado nas reações a seguir (YING REN *et al.*, 2014).



Um resumo do processo de formação de cálcio-aluminato durante o tratamento com cálcio pode ser visto na figura 80. Inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angulares geradas no processo de desoxidação, após a adição de  $\text{Si-Ca}$ , reagem com cálcio do enxofre para produzir  $\text{CaS}$ . Este por sua vez, precipita na superfície angular do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para tronar uma inclusão complexa esférica, devido à redução de energia interfacial livre. Alcançando-se o equilíbrio, a camada de  $\text{CaS}$  reage com o núcleo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou oxigênio para formar o cálcio-aluminato.

Figura 80 - Sequência para modificação do em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em CA.

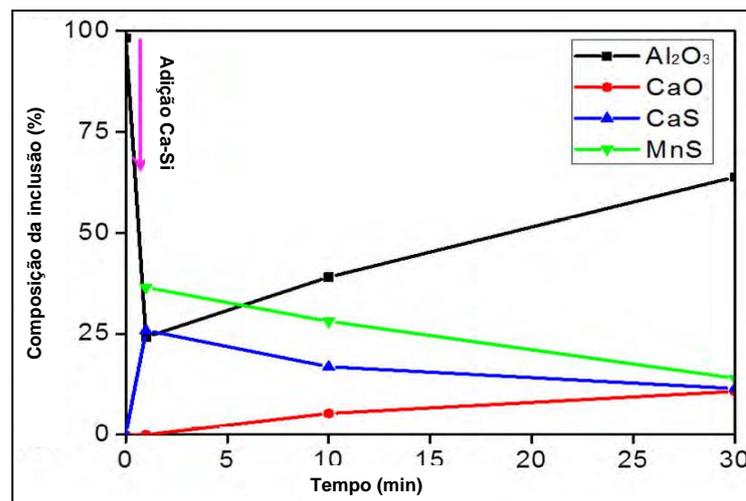


Fonte: Adaptado de YING REN *et al.*, 2014.

Este mecanismo foi observado na análise de amostras de inclusões obtidas em solução eletrolítica não aquosa, analisada via EDS. Após a adição de liga Ca-Si, as inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mg}.\text{Al}_2\text{O}_4$  se tornam inclusões esféricas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaS. Durante o refino, as inclusões continuaram mudando para esférica, aumentando o CaO, reduzindo o CaS, já mostrado na figura 37 que o CaS precipitava antes do CaO. Como mostra a figura 81, a adição cálcio resultou na redução do número de MnS inicial. Nos instantes iniciais, aumentou consideravelmente a presença de CaS formado após a adição Ca-Si, sendo que o CaO não estava presente, porém este começou a aumentar à medida que reduzia CaS. Após 30 minutos da adição de Ca-Si, o teor de CaS estava em 15%. Segundo Ying Ren *et al.* (2014), a transição de formação das inclusões segue esta ordem:

$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaS} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaS(-CaO)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO(-CaS)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .

Figura 81- Evolução da composição das inclusões durante tratamento com Ca.

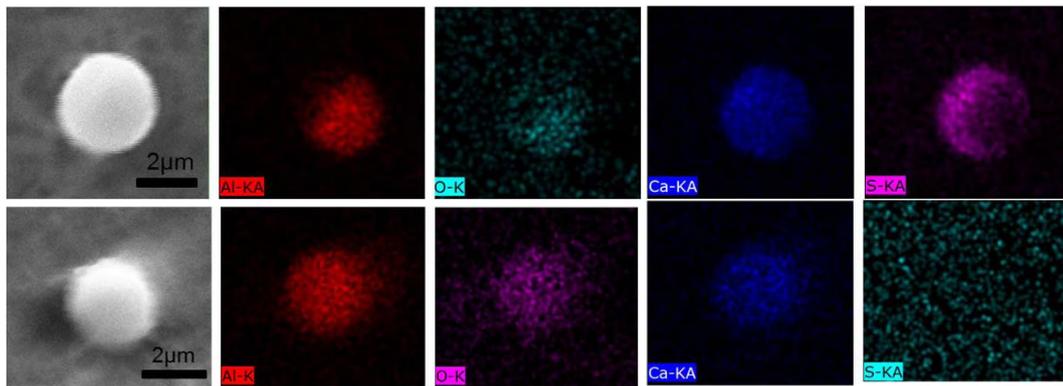


Fonte: Adaptado de YING REN *et al.*, 2014.

Foi analisado o comportamento das inclusões das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO, CaS e MnS durante a aplicação de Ca-Si e posterior resfriamento em água. Esperava-se que as inclusões formadas no metal líquido se mantivessem durante a solidificação. O que foi observado a partir do mapeamento de elementos químicos da inclusão na figura 82, era um núcleo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

envolvida por uma camada de CaS, mostrando a reação do cálcio com o enxofre. Como mostra a figura 82 (b), após 30 minutos da adição de Ca-Si, o alumínio, cálcio e oxigênio estão homogeneamente distribuídos na inclusão. Ao mesmo tempo, o enxofre quase desaparece. Isto indica que o CaS reage com o oxigênio ou  $Al_2O_3$  para produzir CaO, alcançando o equilíbrio.

Figura 82- Mapeamento de elementos da inclusão  $Al_2O_3$  (a): 1 minuto após adição de Ca-Si, (b) 30 minutos após adição de Ca-Si.



Fonte: Adaptado de YING REN *et al.*, 2014.

Ao se analisar o comportamento do enxofre no equilíbrio oxigênio e cálcio em uma liga Fe-Ca-O-S, constatou-se que o Ca e O podem ser afetados pelo teor de enxofre. De acordo com Ying Ren *et al.* (2014), isto se deve a uma maior interação entre o enxofre e o cálcio do que entre o cálcio e oxigênio. Observou-se que também que o oxigênio modifica os teores de enxofre e cálcio em equilíbrio de ligas Fe-Ca-O-S. Com o aumento do oxigênio, há uma redução da capacidade de dessulfuração do cálcio.

A este respeito, o estudo de Wagner Viana Bielefeldt e Antônio Cezar Faria Vilela (2015), propôs que há uma janela líquida que pode ser aumentada com a adição de diferentes teores de cálcio em um aço níquel-cromo-molibdênio SAE 8620, desoxidado ao Al. Também é analisado a influência do magnésio nesta janela, pois a modificação da alumina em diferentes inclusões afetará a nucleação dos sulfetos de manganês.

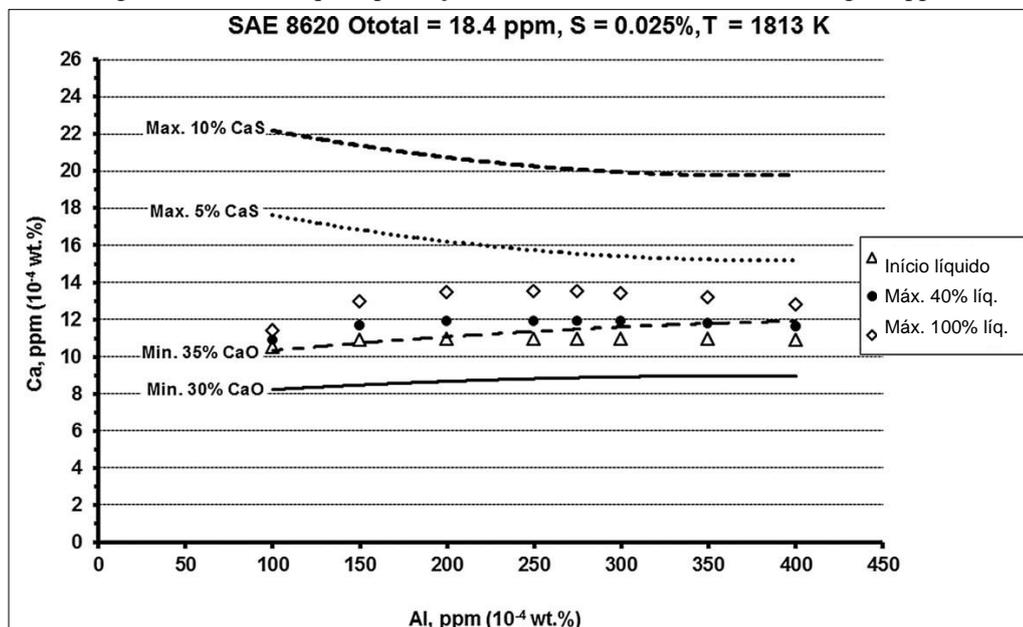
Neste estudo, as amostras foram produzidas em laboratório, utilizando-se ferro puro, ligas industriais e adições de Al e Ca-Si com posterior resfriamento dentro do forno. Também foram coletadas amostras industriais. Foram também realizados cálculos termodinâmicos através do FactSage 6.4, cujo parâmetros podem ser encontrados no referido artigo. A temperatura utilizada foi 1813 K (1540 °C). Os contornos da janela líquida foram definidos seguindo duas premissas:

1) Calculando as linhas de saturação dos cálcios aluminatos  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ . Considerando o mínimo de 30 a 35% de CaO nas inclusões respectivamente.

2) Calculando as linhas de saturação do CaS, com máximo de 5 a 10% de CaS. Considerando CaS precipitado sobre óxidos

Nos aços com altos teores de S e Al, inclusões líquidas não podem ser formadas sem certa precipitação de CaS. Baseado em outros estudos, o artigo demonstrou que é desejado um teor de 35% de CaO em inclusões de cálcio aluminatos (CA), pois segundo este, os CA não precisam estar completamente líquidos nas temperaturas de produção do aço para evitar o entupimento (clogging). Melhor é prevenir a formação de CaS, mesmo com inclusões não completamente modificadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Assim, as análises termodinâmicas, avaliaram a janela líquida levando em consideração teores 30% e 35% de CaO, assim como, 5% e 10% de CaS. Os resultados mostraram que para um teor de 275 ppm de Al, inclusões com máximo 100% da fase líquida podem ser encontradas com 13,5 ppm de Ca. Depois que é alcançado estes 100% líquido, o percentual cai para formar proporcionalmente o CaS, como na figura 83.

Figura 83 - Janela líquida para aço SAE 8620 a 1 813 K (1 540 °C) Mg = 0 ppm.

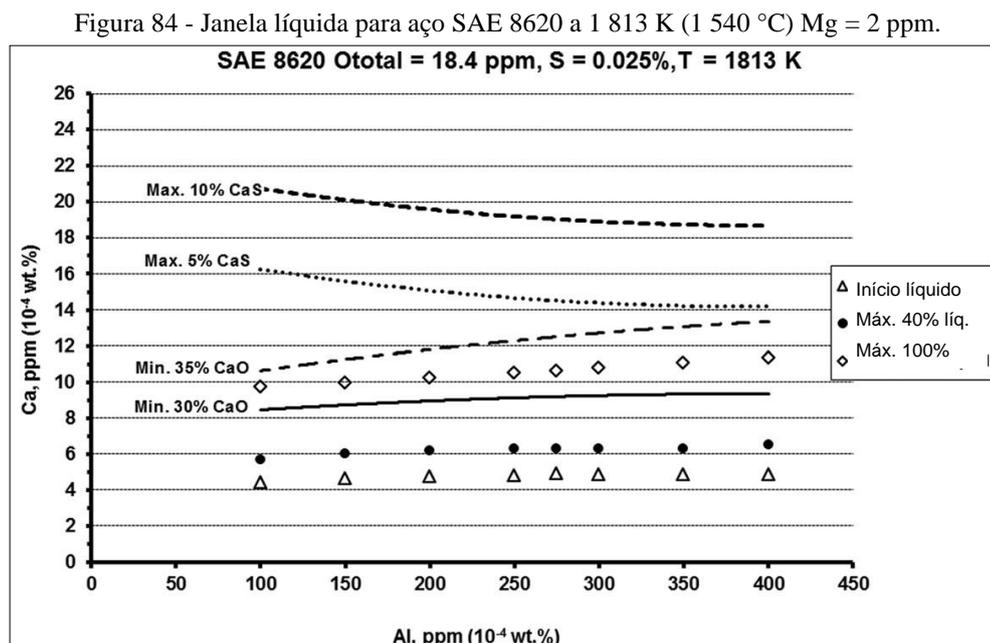


Fonte: Adaptado de BIELEFELDT *et al.*, 2015.

A sequência 1:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$  óxidos líq.  $\rightarrow$  CaS é esperada pela variação de cálcio, sem adição de magnésio e teor de Al = 275 para o aço SAE 8620 de acordo com Bielefeldt *et al.* (2015). Pelo estudo, a formação cálcio aluminatos (óxidos) e CaS foram calculados considerando-se adição de liga Ca-Si na composição inicial do aço. O MnS precipita ao final da solidificação sobre os óxidos. O cálcio presente nestes

óxidos migra do núcleo destes para MnS; resultando, como indica outros estudos, em um óxido rico em  $Al_2O_3$ , circundado por uma camada de (Ca,Mn)S. Portanto, o tratamento com cálcio deve ser levado em consideração, pois este interfere também na formação e controle MnS.

Em outra análise termodinâmica, agora com adição de magnésio (2 ppm), se observou no estudo o tamanho da janela líquida. Como mostra a figura 84, as curvas de 30% CaO e 35% CaO requerem mais cálcio do que na figura 83. Assim, ao se compararem as figuras 83 e 84, se observou uma diferença na fração líquida, mais precisamente nas linhas do início líquido. Foi verificado que para um teor de Al = 275 ppm, para inclusões com 100% de fase líquida foi necessário 10,6 ppm de cálcio, menor que os 13,5 ppm da figura 84. Por isso, a adição de magnésio e o MgO se mostraram importante na modificação das inclusões líquidas.



Fonte: Adaptado de BIELEFELDT *et al.*, 2015.

Foi avaliado a variação do Ca na modificação da alumina adicionando-se magnésio. Baseados nas composições e condições de contorno para simulação constatou-se a seguinte sequência 2:  $Al_2O_3 \rightarrow Mg\text{-aluminatos} \rightarrow CaO_6Al_2O_3 \rightarrow CaO_2Al_2O_3 \rightarrow$  óxidos líquidos  $\rightarrow CaS$ . Esta sequência demonstrou também a ausência de  $CaO \cdot Al_2O_3$ , tendo formado magnésio aluminatos ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) com teores baixos de cálcio. O magnésio antecipou o início da janela líquida, de 5 ppm de Ca em relação aos 11 ppm da primeira análise, e aumentou a esta janela.

### 3.8.5 Influência do cálcio e da basicidade na modificação da alumina

O trabalho de Wagner Bielefeldt e Vilela (2015), indicou que a adição de cálcio não só modifica as inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como também interfere na janela líquida, pois se altera o ponto de fusão das inclusões, principalmente com adição de magnésio. Assim, o artigo proposto por Y. Hu *et al.* (2017) faz um levantamento de uso de cálcio na modificação de inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de aços mola 60Si2MnA, variando-se também a basicidade. Apesar de terem composições químicas e variáveis de processos diferentes do artigo de Wagner Bielefeldt e Vilela (2015), este tópico ajudará a aprofundar como o cálcio reduz o ponto de fusão de certas inclusões, isto é, interfere na janela líquida, também considerando a basicidade da escória. O artigo utiliza cálculos do FactSage 5.5 para demonstrar na figura 8 a influência do teor de cálcio no ponto de fusão das inclusões nos sistemas: quaternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-CaO}$ , quaternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-MgO-CaS}$ , quaternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-(10\%)\text{MgO}}$ , além do ternário Al-S-Ca. Foi considerado também a basicidade na razão  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$  para avaliação da interferência da mesma neste sistemas de inclusões.

A análise das inclusões por MEV e análise química via EDS constataram os seguintes sistemas:

Amostra 1#- Quaternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-MgO}$  (sem Ca, com basicidade 3,4)

Amostra 2#- Quaternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-MgO}$  (com Ca, com basicidade 3,4)

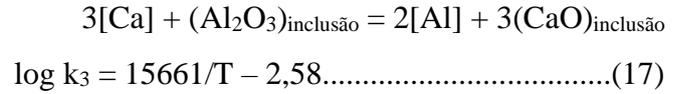
Amostra 3#- Quaternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-MgO-CaS}$  (sem Ca, com basicidade 5,0)

Amostra 4#-Quaternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-MgO-CaS}$  (com Ca, com basicidade 5,0)

A adição de cálcio mostrou que CaO nas inclusões  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-MgO-CaS}$ , aumentou de 28,6% na amostra 1# e para 38,2% na amostra 2#; reduzindo de 38,2% para 30,8% o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e mantendo o percentual de  $\text{SiO}_2$ . Os pontos de fusão de muitas inclusões migraram de 1 500 °C – 1 700 °C para mais baixa de 1400 °C – 1 500 °C (ver figuras 85 (a) e 85 (b)). Constatou-se que o aumento da basicidade (5,0), elevou a relação  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$  nas inclusões da amostra 3# comparado a 1#, mesmo assim, esta última tem o menor valor.

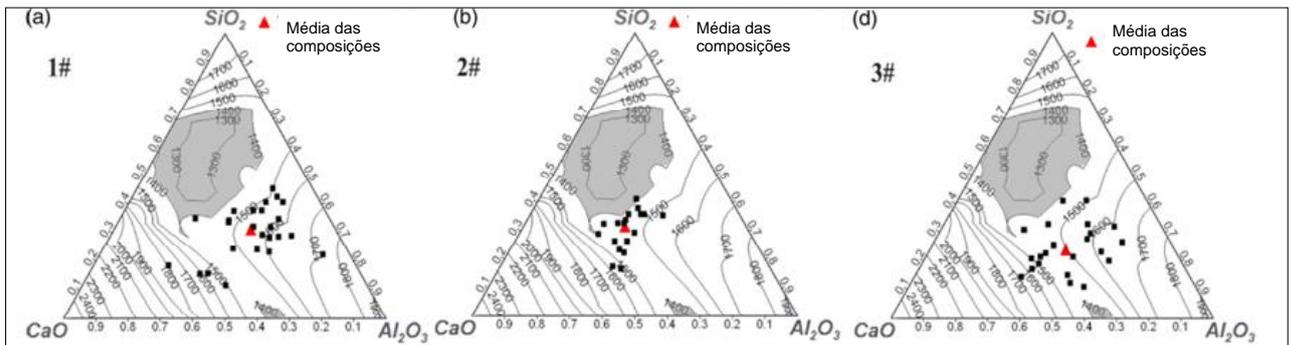
Verificou-se que a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-(10\%)\text{MgO}}$ , na formação de inclusões de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-CaO}$  com baixo ponto de fusão (< 1500 °C); a relação  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$  influencia a transformação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em cálcio aluminatos tipo  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Estes cálcios aluminatos são formados segundo a reação e equação 17:



A adição de cálcio interfere favorecendo a formação de CaS e aumentando a relação CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este aumento eleva a formação de cálcio aluminatos tipo 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que servem de núcleos para precipitação de sulfetos de manganês, os quais, guardam o núcleo favorecendo reações que precisam de maior tempo para finalizar, como indicou Y. Hu *et al.* (2014). A maior quantidade de CaS leva que inclusões Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO-CaO-CaS se afastem da área de baixo ponto de fusão, com mostra a figura 85 (d).

Figura 85 - Diagramas ternários Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO (a) amostra 1#, (b) amostra 2#, amostra 3#



Fonte: Adaptado de Y. HU *et al.*, 2017.

Portanto, de acordo com os trabalhos discutidos neste item, o cálcio se mostrou eficiente na alteração do ponto de fusão de inclusões óxidas aumentando a janela líquida, principalmente a alumina, alternado sua composição química para formar CA. A morfologia também da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também foi alterada devida a camada de CaS. A presença deste último altera também o processo de precipitação do MnS, pois se torna um competidor na captação do enxofre, porque foi mostrado que o enxofre desaparece no mapeamento químico da inclusão Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em amostras no trabalho de Ying Ren *et al.* (2014). Sendo assim, o cálcio interfere no mecanismo de precipitação dos sulfetos de manganês, sendo um elemento de liga importante no controle da morfologia e tamanho deles, além de, facilitar a modificação da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ajudando na remoção de inclusões no processo de refino secundário.

Devido a extensa revisão da literatura, foi elaborado um quadro resumo para facilitar o entendimento dos temas estudados, juntamente com as análises realizados na bibliografia dos autores citados com respectivo resumo, servindo como guia ao leitor.

Quadro 1 – Temas propostos na revisão da literatura, suas análises, resumo, item e páginas

<b>Temas</b>	<b>Análise</b>	<b>Resumo</b>	<b>Item</b>	<b>Pág</b>
Morfologia	Classificação	Formas mais comuns encontradas dos MnS	3.1	2 1
	Termodinâmica	Termodinâmica de formação dos MnS tipo I, II, II	3.3.1	3 1
	Cinética	Cinética de formação de MnS em aços laminaos	3.3.3	3 5
	Formação	Formação do MnS tipos I, II, e III	3.4	4 0
	Elementos de liga	Influência do S, C, Si, Ti e Al na forma dos MnS	3.5.2	5 3
	Processo de solidificação	Como a taxa de resfriamento e temperatura de solidificação altera a forma do MnS	3.6.2	6 0
	Laminação	Influência da laminação a quente na forma dos MnS	3.6.4	7 6
	Tratamento térmico	Varição da forma dos MnS devido a taxa de aquecimento, temperatura de trabalho e tempo de imersão	3.6.5	8 3
Tamanho	Espaçamento dendrítico	Influência do espaçamento dendrítico primário e secundário no tamanho dos MnS	3.2	2 7
	Teor de enxofre	Influência do S no diâmetro médio dos MnS	3.5	5 1
	Cálculo de diâmetro	Modelo de cálculo para definir o tamanho dos MnS	3.5.1	5 2
	Processo de solidificação	Influência da taxa de resfriamento e temperatura de solidificação no tamanho do MnS	3.6.2	6 0
	Estrutura do lingote	Análise da variação do tamanho dos MnS no lingote	3.6.3	6 5
Distribuição	Teor de enxofre	Influência do teor de S na quantidade de MnS	3.5	49
	Metalurgia da panela	Uso de pulsos elétricos para dispersão dos MnS	3.6.1	58
	Processo de solidificação	Influência da taxa de resfriamento e temperatura de solidificação no distribuição do MnS	3.6.2	60
	Estrutura do lingote	Análise da distribuição do tamanho dos MnS no lingote	3.6.3	65
Precipitação sobre óxidos	Termodinâmica	Termodinâmica de formação dos MnS sobre óxidos complexos	3.3.2	32
	Desoxidação	Influência dos processos de desoxidação na formação de óxidos e precipitação dos MnS sobre estes	3.7.1 a 3.7.3	87 a 93
	Escória	Modificação de óxidos pela escória e sua influência sobre os MnS precipitados	3.7.4	94
	Formação	Formação de MnS tendo como núcleo óxidos	3.8.1	97
	Diâmetro	Modelo para calcular o tamanho dos MnS, variando-se o número de óxidos e taxa de precipitação dos MnS	3.8.2	100
	Teor de enxofre	Efeito do teor de enxofre no tamanho do MnS precipitados sobre óxidos	3.8.3	101
	Cálcio	Influência da adição de Ca na modificação do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , além de supressor da formação de MnS precipitados sobre óxido	3.8.4 e 3.8.5	106

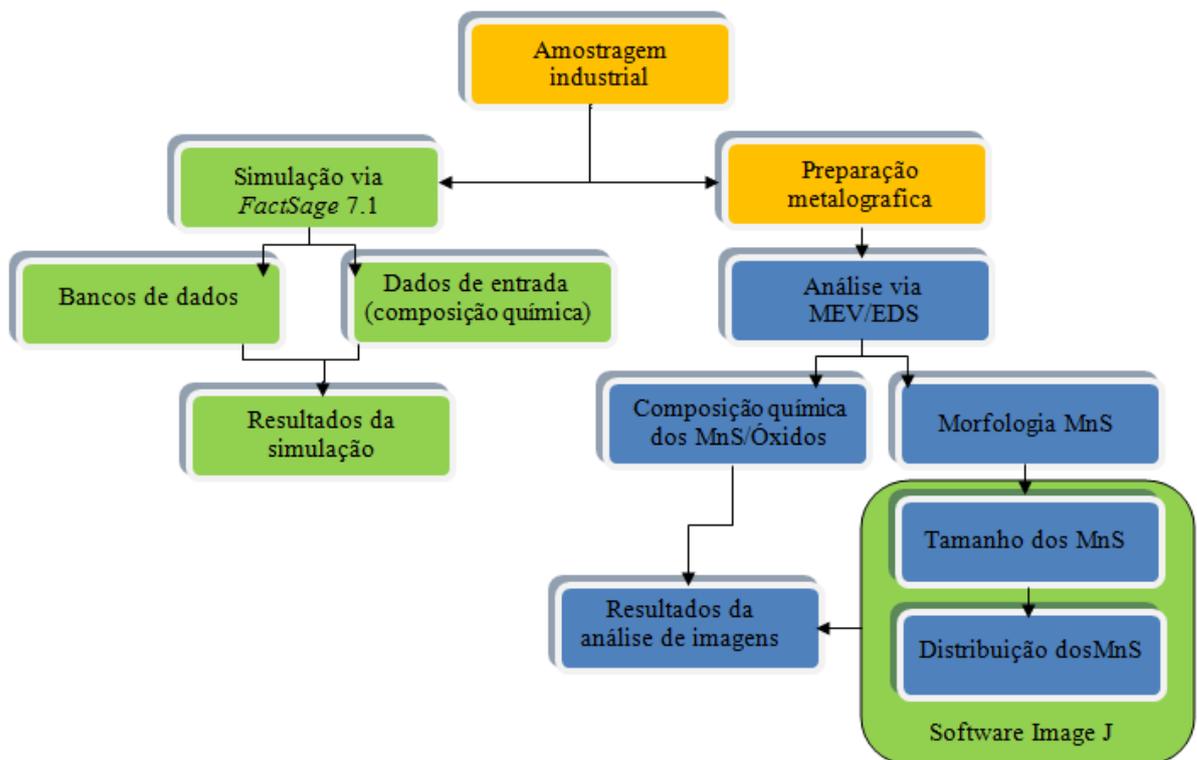
#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada foi dedicada ao estudo da morfologia, tamanho e distribuição dos sulfetos de manganês em aço resulfurado, através da análise de imagens de amostras metalográficas obtidas em quatro corridas distintas de planta industrial. Também foi realizado um estudo termodinâmico da temperatura de precipitação dos sulfetos de manganês nas quatro corridas analisadas. Assim, de forma geral as etapas do desenvolvimento do trabalho foram os seguintes:

- 1) Análise de imagens via MEV/EDS com tratamento por software de imagem com objetivo de avaliar a morfologia, tamanho e dispersão dos sulfetos de manganês nas quatro corridas analisadas;
- 2) Análise termodinâmica de temperatura de precipitação dos sulfetos de manganês nas quatro corridas através de simulação por software, tendo como dados de entrada a composição química de cada amostra;

O fluxograma 1 resume o método de coleta, preparação das amostras e análises realizadas. Em seguida será apresentado um resumo do método produtivo do aço estudado neste trabalho, assim como, os equipamentos, softwares de análises e parâmetros adotados nos mesmos.

Fluxograma 1 – Metodologia de amostragem e análises realizadas



## **Materiais utilizados**

O aço objeto deste estudo é do tipo resulfurado do tipo SAE 1141. Esta liga possui aplicação na indústria automobilística, pois possui boa conformabilidade e usinabilidade, aliando boa resistência mecânica para peças de relativa complexidade de acordo com Capellari (2006). Foram estudadas quatro corridas diferentes, cada uma com um teor diferente de cálcio e relação de % Mn/%S. A faixa de composição química usual, segundo SAE AISI para um aço resulfurado SAE 1141 é mostrada na tabela 12.

Tabela 12 - Faixa de composição química típica do aço AISI SAE 1141 estudado neste trabalho (% massa).

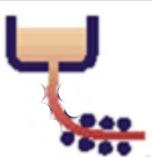
Elementos	C	Mn	S máx.	Si máx.	P máx.	Ca máx.
	0,37-0,45	1,35-1,65	0,08-0,13	0,15-0,35	0,03	0,003

Como se pode observar na tabela 12, é um aço com baixos teores de elementos de liga com exceção do manganês que possui um teor maior para formação dos sulfetos de manganês.

## **Sequência de produção e amostragem**

Neste trabalho foram utilizadas amostras retiradas do tarugo da aciaria, por isso, nesta seção será feita uma breve abordagem da produção do aço em estudo, demonstrando também a metodologia de amostragem. O aço é produzido pelo processo de lingotamento contínuo via aciaria elétrica, assim, a sequência de produção simplificada segue de acordo com a figura 86 que mostra também as matérias primas empregadas. Baseado em Marcon (2005), o processo inicia no pátio de sucata, em que a sucata é preparada para entrar na produção. Esta preparação consiste na limpeza e corte para que sua dimensão esteja de acordo com o forno. É realizada uma desfosforação para redução do teor de fósforo, facilitando o ajuste químico e a fusão.

Figura 86 - Representação do processo de produção de aços especiais via aciaria elétrica.

Processo	Operações	Matérias-primas / Insumos
 <p>Pátio de sucata</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Limpeza</li> <li>- Pré-seleção</li> <li>- Tamanho e adequação da densidade</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sucata</li> <li>- Ferro-gusa</li> <li>- Escorificante</li> </ul>
 <p>FEA</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Desfosforação</li> <li>- Descarburação</li> <li>- Fusão e sobreaquecimento do aço</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxigênio</li> <li>- Carbono</li> <li>- Gás Natural</li> </ul>
 <p>FP</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ajuste de temperatura</li> <li>- Adição de ligas para o ajuste da composição química do aço</li> <li>- Ajuste Ca da escória</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fe-Si/ Fe-Mn outros materiais</li> <li>- Escorificantes</li> <li>- Painel de aço do FEA</li> </ul>
 <p>VD</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Retirada de gases (hidrogênio);</li> <li>- Desoxidação com Al;</li> <li>- Tratamento com Ca.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ligas</li> <li>- Escorificantes</li> <li>- Aço limpo do FP</li> </ul>
 <p>LC</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solidificação do aço na forma de traços de seção quadrada.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aço líquido do VD</li> </ul>

Depois de preparada a carga do forno, ocorre o transporte por cestos até o forno elétrico a arco (FEA). O material é carregado no FEA juntamente com a adição de alguns escorificantes, assim como, alguns elementos de liga. Ocorre o fechamento da tampa do forno elétrico e descida dos eletrodos de grafita, que ao entrar em contato com a carga, produzem um arco elétrico. A massa de aço produzido por corrida é de aproximadamente 65 toneladas. Para remover o excesso de fósforo e carbono do banho, utiliza-se a injeção de oxigênio através de sistemas automatizados, produzindo um refino oxidante.

Depois disso, o aço líquido é então vazado através de uma bica excêntrica desde o FEA, seguindo para desoxidação no forno-panela. Nesta etapa ocorre a redução do teor de oxigênio pela adição de desoxidantes. No forno-panela ocorre o chamado refino secundário (reductor), pois por meio deste, faz-se o ajuste final da composição química do aço, pela adição de ferro

ligas. Ainda acontecem as correções de escória, desoxidação, controle de temperatura e remoções de inclusões. Durante todo o processo é feita injeção de argônio para homogeneizar o banho química e termicamente e promover a flotação de inclusões.

Não foi realizada a dessulfuração, já que o aço em estudo precisava ter um teor maior de enxofre para que sejam atendidas suas características para qual o produto se destina.

No próximo passo, a panela segue para a estação de desgaseificação a vácuo (VD). Nesta etapa são reduzidos principalmente os teores de hidrogênio. Após o VD, o aço é levado para estação de lingotamento contínuo, composto de panela, distribuidor e molde. O aço é vazado do distribuidor para o molde por meio da válvula submersa, o que evita a reoxidação. Os moldes dão a forma ao tarugo iniciando o processo de solidificação. Os tarugos seguem para a laminação a quente.

A amostragem ocorreu no final do lingotamento contínuo, após a solidificação dos tarugos. Cada amostra (A) de aço, seguida do número de uma das quatro corridas, foi coletada da seguinte maneira: uma em meio raio (1/2 R) e uma do núcleo (N). A composição química de cada amostra por corrida foi obtida no distribuidor, de acordo com a tabela 13. Foi adotado este método de amostragem, pois nestas áreas ocorre a última etapa da solidificação do aço e conseqüentemente, a precipitação dos sulfetos de manganês de acordo com Sen Luo *et al.* (2017), além de a maior variação da morfologia, tamanho e distribuição estarem nestes locais como mostrou a figura 49 de Xuewei Zhang *et al.* (2017).

Tabela 13 - Composição química no distribuidor de cada corrida do aço deste trabalho (% massa).

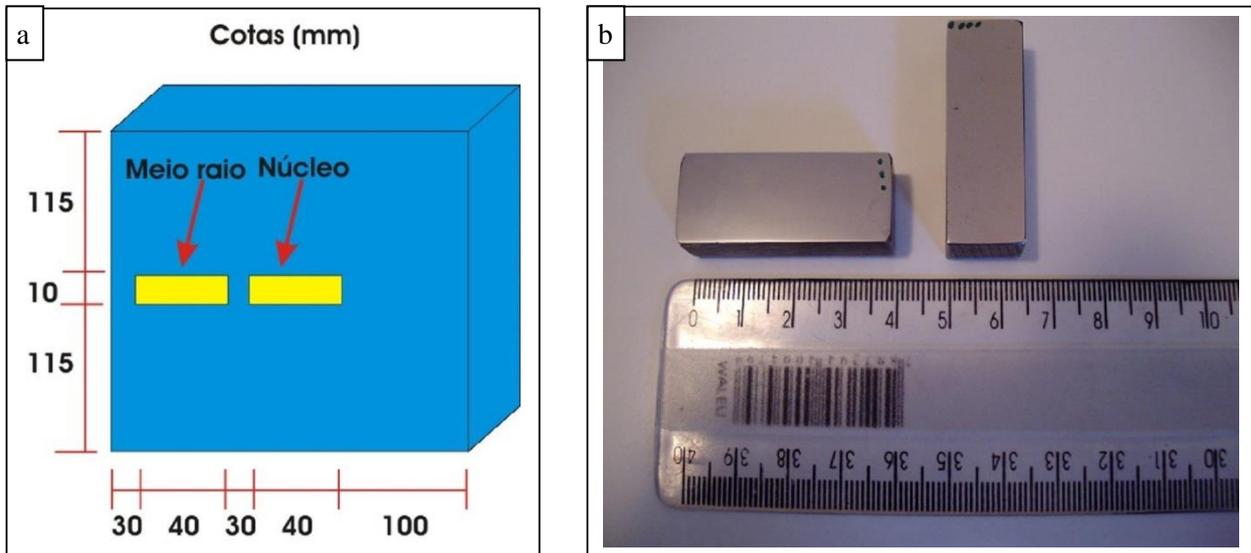
AMOSTRAS	C	Si	Mn	S	Cr	Ni	P	Al	Ca	Relação Mn/S
A1 (1/2 R) e A1 (N)	0,39	0,14	1,46	0,098	0,17	0,07	0,021	0,0021	0,0005	14,89
A2 (1/2 R) e A2 (N)	0,40	0,16	1,53	0,095	0,17	0,10	0,020	0,0018	0,0007	16,10
A3 (1/2 R) e A3 (N)	0,38	0,17	1,56	0,100	0,16	0,11	0,022	0,0021	0,0006	15,60
A4 (1/2 R) e A4 (N)	0,40	0,17	1,50	0,086	0,16	0,07	0,016	0,0023	0,0005	17,44
MÉDIA	0,39	0,16	1,51	0,094	0,165	0,088	0,019	0,0021	0,0006	-
DESVIO PARDÃO	0,010	0,014	0,043	0,006	0,006	0,021	0,003	0,0002	0,0001	-

## 4.1 Preparação das amostras

As amostras coletadas do tarugo foram cortadas com disco de corte refrigerado na seção (240x240 mm) representada na figura 87. As etapas podem ser resumidas na sequência:

- Lixamento e polimento;
- Análise no MEV/EDS;
- Análise de imagem;
- Impressão de Baumann.

Figura 87- (a) Local do tarugo de retirada de amostras (maior incidência de MnS, de acordo com literatura). (b) Dimensões das amostras analisadas no MEV/EDS.



### Lixamento e Polimento

Para preparar as amostras para serem analisadas no MEV/EDS, foi realizado um processo metalográfico convencional de lixamento, cuja sequência de granulometria das lixas, segue como 80, 220, 320, 400, 600, 1200.

Após a etapa de lixamento, as amostras foram polidas em uma politriz utilizando pasta de diamante de 4  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ .

## 4.2 Análise por MEV/EDS

Foi utilizado neste trabalho um aparelho de MEV/EDS, cujo fabricante e o modelo são mostrados a seguir:

- Microscópio Eletrônico de Varredura marca JEOL modelo JSM 5800, com EDS acoplado, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS;

Os parâmetros de análise no EDS, tanto pontual como para o mapa químico, foram baseados nas recomendações da norma ASTM E 2142 – 01 e são a seguir listados:

- Ângulo entre a superfície e o feixe de elétrons de 90° para evitar erros nas medidas do diâmetro das inclusões;
- Voltagem para aceleração de elétrons entre 15 e 20 kV;
- Tempo de contagem de 100 s;
- Dead time abaixo de 40%.

O MEV foi utilizado para análise da morfologia, dimensão, distribuição, análise química, mapeamento químico das inclusões oxidas e sulfetos de manganês. Este último para avaliar a distribuição dos elementos químicos nas inclusões de MnS tendo óxidos como nucleantes.

A superfície para análise de cada amostra, com área de aproximadamente 200 mm<sup>2</sup> foi analisada para encontrar os tipos de sulfetos de manganês e sua distribuição nessa seção. As inclusões mais características foram fotografadas, sendo algumas analisadas e mapeadas quimicamente.

O software do EDS apresenta os resultados de forma elementar em porcentagem de massa. Assim, as inclusões de sulfetos de manganês que encontravam um óxido em seu interior, foram analisadas. Não houve análise química quantitativa do óxido, apenas foi feita uma abordagem qualitativa para deduzir o possível óxido que funcionou como sítio nucleante.

## 4.3 Avaliação das inclusões por software de análise de imagem

Para analisar o tamanho médio, distribuição das inclusões e fração de área ocupada por estas, utilizou-se o *software* Image J. Este aplicativo computacional pode ser adquirido gratuitamente na internet. Os parâmetros de preparação do programa para análise das micrografias são descritos a seguir:

- Determinar o número de sulfetos/mm<sup>2</sup>;
- A fração de área, isto é, a relação área dos sulfetos/área total;
- Tamanho médio das inclusões;
- Diâmetro médio das inclusões.

O processamento envolveu duas imagens (aumento de 100 X), sendo, uma de meio raio e outra do núcleo nas quatro corridas. No total foram visualizadas quarenta micrografias. O processo de averiguação de cada imagem segue uma sequência lógica.

Inicialmente deve ser ajustada a escala, por isso, utilizou-se o comando (Analyse > Set scale) onde a barra da figura de 250  $\mu\text{m}$  correspondia a 139 pixels.

Trabalhou-se a imagem da figura 88 para obter a melhor separação entre as inclusões e a matriz. Para isso foi utilizado um prévio ajuste de brilho e contraste. Logo após a imagem foi binarizada, isto é, transformada em tons de preto e branco, utilizando o comando (Process > Binary > Threshold) como ilustra a figura 89 a seguir.

Figura 88 - Micrografia original antes do tratamento de imagem.

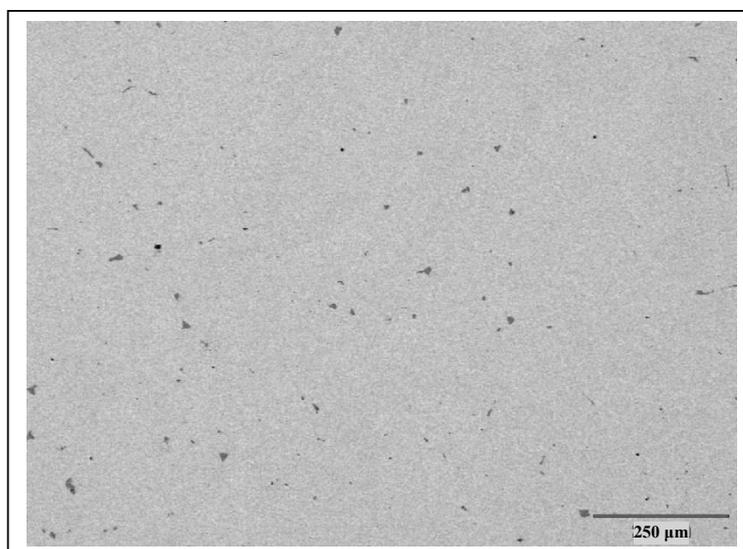
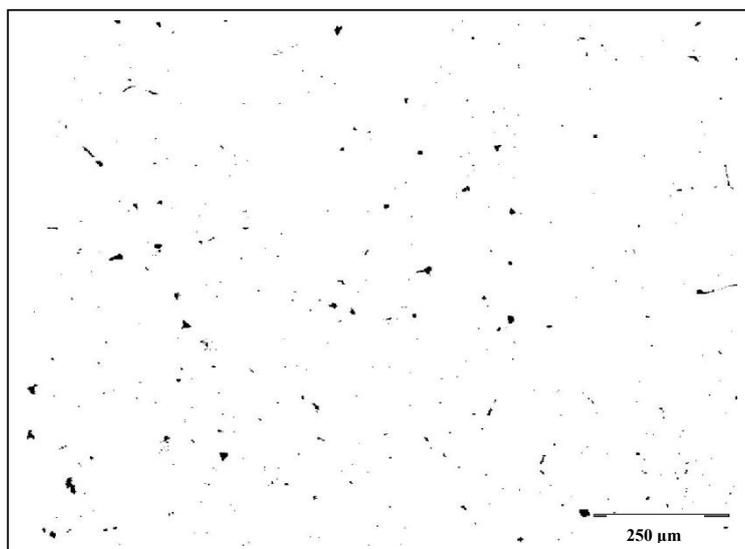


Figura 89 - Micrografia da figura 88 em tons de preto e branco (binarizada).



Em seguida, foram definidas as variáveis de análise através do comando (Analyse > Set Measurements). As aplicações escolhidas foram:

- Área – para determinar a fração de área dos sulfetos, isto é, área total dos sulfetos por área da matriz;
- Feret's diameter – mede a maior distância de dois pontos do perímetro da inclusão;
- Circularity – Mede a circularidade de uma inclusão na faixa de 0 a 1, isto é, quanto mais alongada for a inclusão mais próximo de zero, quanto mais circular; mais próximo de 1.

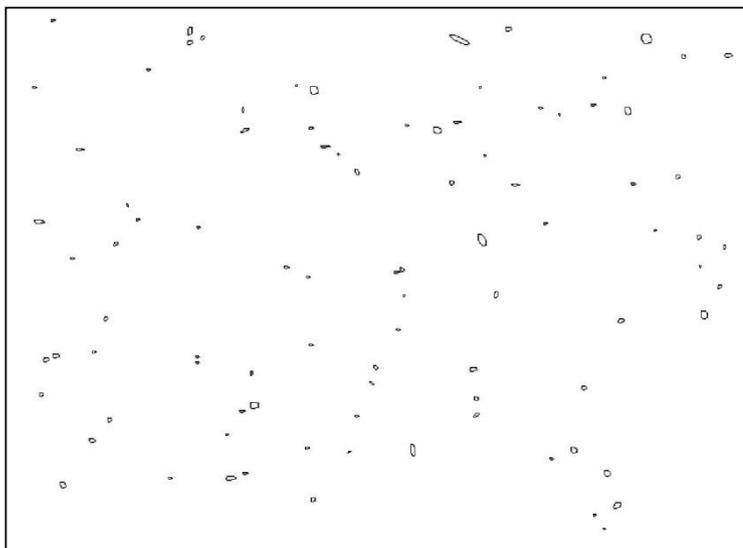
Logo após realizou-se a análise de partículas através do comando (Analyse > Analyse Particles) escolhendo-se as opções:

- O tamanho das inclusões foi considerado a partir de 10  $\mu\text{m}$  (5 pixels);
- Foi utilizada uma elipse que mais se aproximasse da forma da inclusão detectada, como mostra a figura 90;
- Uma tabela contendo o número da partícula, o Feret's diameter e a Circularity de cada inclusão;
- O sumário da distribuição e tamanho médio das inclusões.

Realizadas as análises das quarenta imagens, os dados foram inseridos em uma tabela de Excel para fazer a média do Feret's diameter e Circularity por corrida. Os resultados são mostrados no item 5.2. Também foi feita uma média geral e desvio padrão destes parâmetros.

Devem ser considerados os erros deste método como o aferimento da escala, a perda de informação pelo uso de elipses e inclusões que não são sulfetos. Entretanto, salienta-se que objetivo aqui é quantificar de uma forma geral a distribuição e o tamanho dos MnS.

Figura 90 - Figura mostrando as elipses que contornam as inclusões da micrografia original da figura 88



#### 4.4 Impressão de Baumann

O método da impressão de Baumann foi utilizado para analisar de forma qualitativa a diferença da distribuição dos sulfetos de manganês, entre o núcleo e meio raio dos tarugos. De acordo com Colpaert (1974), não há uma relação bem definida entre a intensidade das imagens produzidas pela impressão de Baumann e o teor de enxofre, mesmo mantidas todas as mesmas condições de ensaio, tais como: concentração da solução, temperatura, duração da aplicação, qualidade do papel etc. Portanto, a impressão de Baumann é um método direto de visualização da macroestrutura do aço analisado.

A metodologia inicia se empregando uma folha de papel fotográfico comum de brometo de prata. Este papel é colocado em uma solução aquosa de ácido sulfúrico (1 a 5 %) na ocasião de ser usado. A folha, assim preparada, é retirada da solução, eliminando-se o excesso do líquido. Em seguida é aplicada a amostra polida sobre a superfície do papel, tomando-se cuidado para não formar bolhas ou deslocamentos. Após de 5 minutos o papel é mergulhado em uma solução de hipossulfito de sódio, durante uns 5 minutos, seguido de lavagem em água corrente e secagem. As regiões ricas em sulfetos apresentam manchas pardas ou pretas, porque o ácido sulfúrico decompõe essas inclusões. O desprendimento de gás sulfídrico ( $H_2S$ ) reage com o brometo de prata da camada sensível do papel fotográfico, produzindo o sulfureto de prata que fica impregnado na gelatina do papel. O fixador de hipossulfito elimina a parte do brometo não atacada e deixa inalterada a parte atacada.

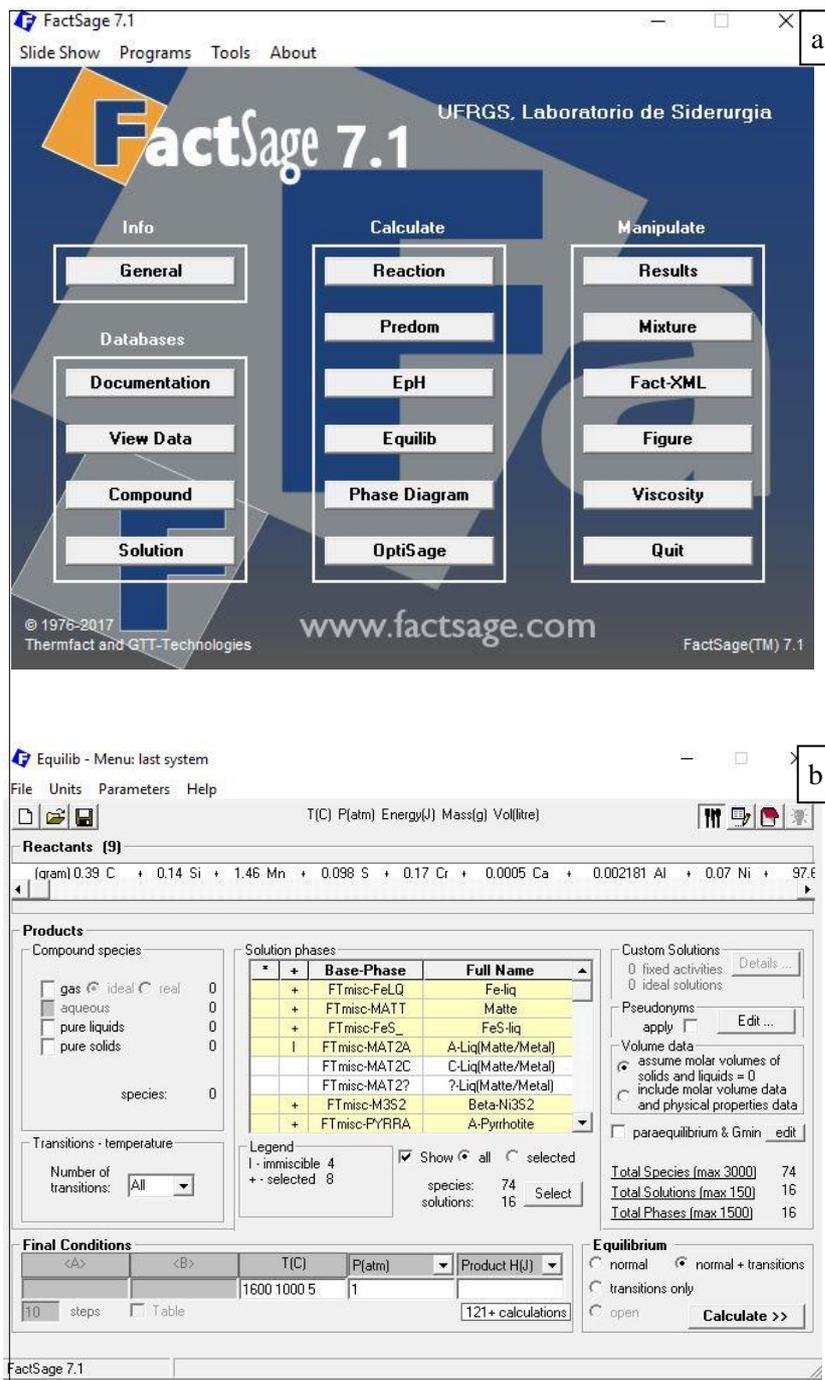
Assim, há o entendimento que um maior teor de enxofre produz impressões mais escuras, indicando a concentração de sulfetos de manganês na região. No caso de o teor de enxofre ser menor, produz impressões mais claras, indicando uma concentração menor de sulfetos de manganês. Também foi utilizada esta análise para validar a dispersão dos MnS por MEV.

#### 4.5 Cálculos termodinâmicos

O estudo termodinâmico computacional utilizou o *software* comercialmente disponível *FactSage*, versão 7.1. Os módulos empregados neste estudo foram: (1) *Equilib* para obtenção da quantidade de sulfetos de manganês formada (em gramas por 100 gramas de aço), (2) *Phase Diagram* para elaboração do diagrama pseudo-ternários com corte isotérmico. Este estudo usou para os cálculos termodinâmicos os bancos de dados, (1) *FactPS* (para substâncias puras estequiométricas) e (2) *FToxid* (para óxidos e enxofre) e o *FTmisc* (para cálculo de MnS precipitado no sistema S-Cu-Fe-Ni-Co-Cr-Mn).

Foi simulado via *software* a massa precipitada dos MnS em função da variação da temperatura. Também foi avaliado a quantidade de sulfetos de manganês precipitada com a variação do teor de enxofre, além de, verificar as quantidades de sulfetos com outros elementos de liga precipitados em função da temperatura. Em todos os casos se levou em consideração como dados de entrada as composições químicas das quatro corridas (A1, A2, A3, A4). Por último, fizeram-se diagramas ternários isotérmicos, na qual, inicia a precipitação da maior parte dos MnS. Foram considerados neste trabalho, os óxidos com maior incidência como núcleos de MnS nas análises via MEV/EDS das quatro corridas. A Figura 91 mostra a telas do *software FactSage 7.1*. e os bancos de dados utilizados.

Figura 91– (a) Tela principal do software FactSage 7.1, (b) Banco de dados escolhidos para simulação.



Este trabalho utilizou a versão 7.1 do *FactSage*, porém, atualmente este software já se encontra em uma versão 7.3, mais atualizada de seu banco de dados comparado às versões anteriores. Os aprofundamentos das informações sobre o desenvolvimento das versões do software são encontrados no artigo de Bale *et al.* (2016).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados encontrados neste trabalho, foi discutir cada item e comparar com a revisão da literatura apresentada.

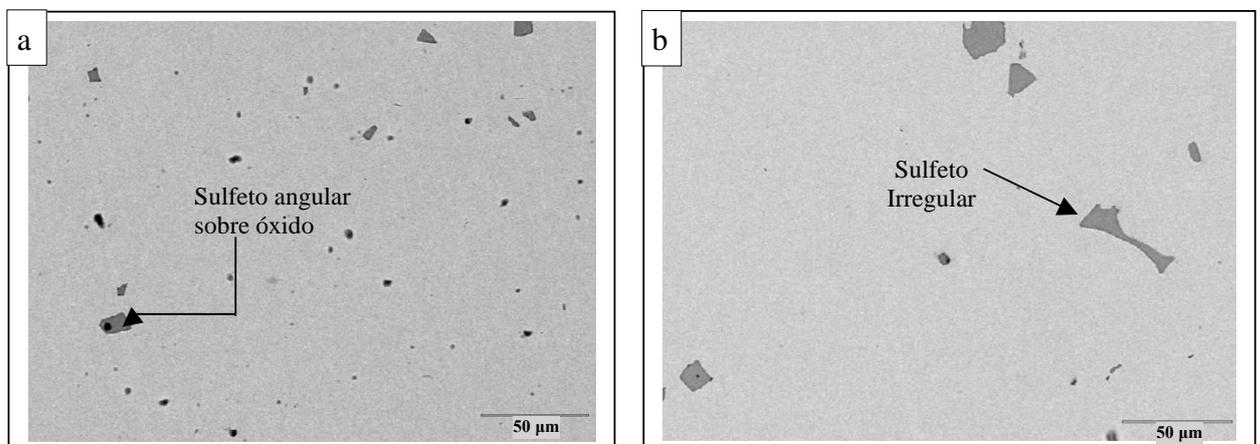
- 1) Apresentação das micrografias por MEV das morfologias mais comuns de sulfetos de manganês encontradas a meio raio (1/2 R) e núcleo (N) dos tarugos das diferentes corridas;
- 2) Apresentação das micrografias por MEV da distribuição dos sulfetos de manganês nas quatro corridas, seguida de análise quantitativa de tamanho via análise imagem do *software* Image J;
- 3) Análise química de sulfetos de manganês precipitados sobre óxidos via EDS;
- 4) Estudo termodinâmico da formação de sulfetos de manganês e diagramas ternários via FactSage.

Sendo assim, os objetivos de estudar a morfologia, tamanho, distribuição dos sulfetos de manganês, assim como, a precipitação dos mesmos sobre óxidos, serão atendidos.

### 5.1 Morfologia das inclusões de sulfetos de manganês

Fazendo um estudo das 20 imagens produzidas no MEV em uma área de 200 mm<sup>2</sup> da região de meio raio da corrida A1 e A2, as morfologias encontradas podem ser vistas nas figuras 92 (a) e 92 (b).

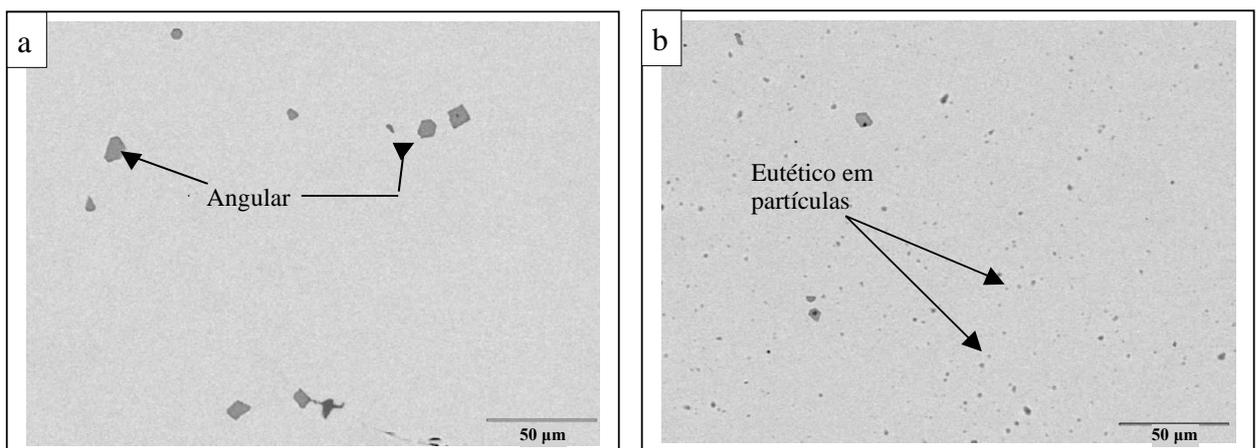
Figura 92 - Imagem por MEV das inclusões de sulfetos de manganês: (a) Angular sobre óxido - amostra A1 (1/2 R) meio raio. (b) Irregular - amostra A2 (1/2 R) de meio raio (aumento 500X).



Foi constatado que na região de meio raio o tipo de formação mais encontrado foi do tipo III (angular) ou do tipo irregular, havendo também a presença em menor número,

possivelmente do tipo II (eutético em partículas). A formação dos sulfetos tipo III, como já foi discutido no subitem 3.4.2, está, possivelmente, ligada a uma reação no estado sólido peritética de acordo com Ito, *et al* (1981). A formação dos sulfetos irregulares ocorre pela perda da forma dos sulfetos do tipo III, na transição da austenita para ferrita. Os sulfetos circulares possivelmente são do tipo II em partículas, pois os sulfetos globulares e esféricos tem um diâmetro maior e requerem um teor maior de Si (acima de 0,5%) e Al (mínimo de 0,05%) como proposto por Oikawa *et al.* (1995). No aço das corridas A1 e A2, os teores de Si (são em média de 0,15 %) e Al (são em média de 0,002%), estando assim, abaixo dos teores propostos no referido artigo. Pelo mesmo motivo, não foram encontrados sulfetos dendríticos. Nas amostras que foram retiradas de meio raio, figuras 93 (a) e 93 (b) os sulfetos apresentaram uma morfologia aproximada da região anterior. A maioria dos sulfetos encontrados foi do tipo III e também tipo II (eutético partículas) ou irregular eutético.

Figura 93 - Imagem por MEV das inclusões de sulfetos de manganês: (a) Angulares - amostra A3 (1/2 R) meio raio, (b) Eutético - amostra A4 (1/2 R) de meio raio (aumento 500X).



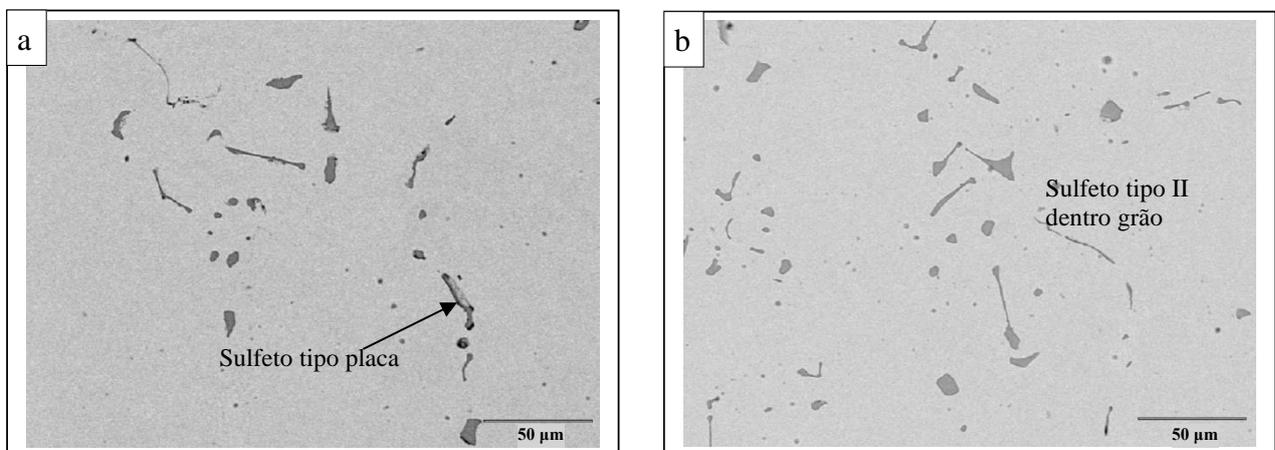
Há também a presença dos sulfetos angulares e irregulares; aparentemente na mesma quantidade. A explicação para este tipo de formação pode estar ligada a uma reação eutética como descrito no subitem 3.3.1 por Meng-Long Li *et al.* (2015) e no subitem 3.4.1 por Imagumbai, (1994). No resfriamento mais próximo a centro do tarugo há uma maior concentração de enxofre, devido ao enriquecimento do líquido residual por microsegregação no espaço interdendrítico. Além do que o gradiente de temperatura menor garante que os mecanismos termo ativados de difusão do S e Mn atuem por mais tempo.

Esta maior segregação de enxofre favorece a reação eutética segundo Ito, *et al.* (1981) e Meng-Long Li *et al.* (2015). Este fato é confirmado pela análise da já mostrada figura 29 de Ito *et al.* (1981), em que na amostra ocorria um aumento do número de sulfetos do tipo II. Os

sulfetos eutéticos irregulares estão ligados a uma modificação dos sulfetos do tipo II eutéticos, devido à presença dos elementos de liga. Entretanto, não foi encontrada uma relação da morfologia do eutético irregular e os elementos de liga como Si e C, pois para isso, seria necessário um percentual de 1,0 % C e 5% de Si em massa, de acordo com Oikawa *et al.* (1995). No entanto, devido ao enriquecimento do líquido residual, pode haver condições termodinâmicas e cinéticas para que alguns destes eutéticos irregulares se desenvolvam, como demonstrou a figura 35 do trabalho de Meng-long *et al.* (2015).

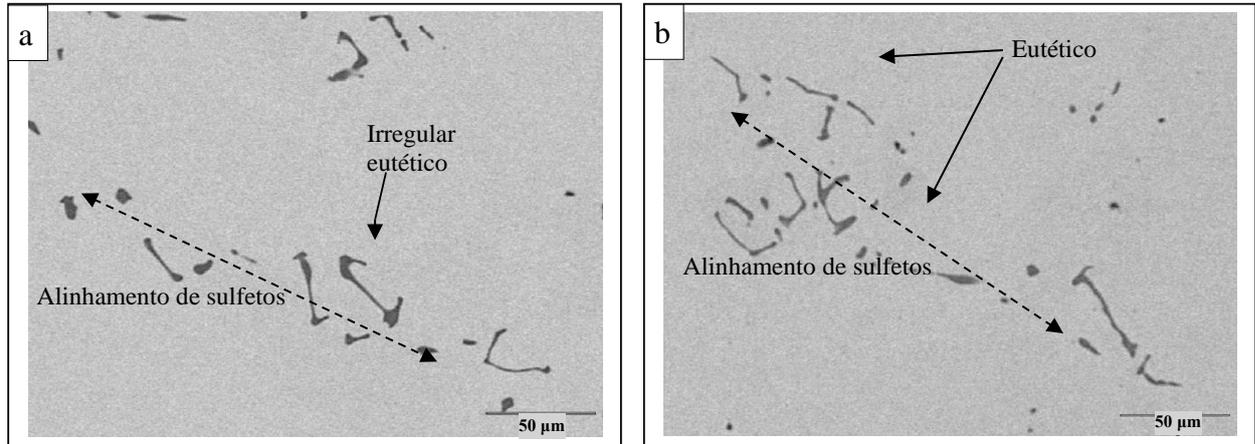
Na análise das 20 micrografias do núcleo apresentaram morfologias diferentes das do meio raio. Foram observadas a presença de alguns sulfetos do tipo placa mencionado por Xuewei Zhang *et al.* (2017). Este tipo de inclusão deduziu-se ser uma eutética do tipo II, porém, mais grosseira, como demonstra a figura 94 (a). Na figura 94 (b) mostra que alguns sulfetos eutéticos foram encontrados no contorno de grão. Isto é semelhante ao que foi mostrado na figura 63 do trabalho de Xiaojing Shao *al.* (2011), a qual, um sulfeto mais grosseiro é encontrado dentro do grão.

Figura 94 - Imagem por MEV das inclusões de sulfetos de manganês: (a) Tipo placa - amostra A1 (N) núcleo, (b) Eutético tipo II - amostra A2 (N) núcleo (aumento 500X).



As figuras 95 (a) e 95 (b) demonstram a presença de sulfetos eutéticos e eutéticos irregulares. Como se pode observar, mesmo com processos e composição química diferentes, a morfologia dos sulfetos apresentados na figura 94 são semelhantes ao da zona equiaxial da figura 51 de Sen Luo *et al.* (2017).

Figura 95 - Imagem por MEV das inclusões de sulfetos de manganês: (a) Eutético irregular - amostra A3, (N) núcleo, (b) Eutético tipo II - amostra A4 (N) núcleo (aumento 500X).



Nestas imagens também se pode visualizar um alinhamento de sulfetos que pode ser prejudicial nos processos de laminação. Como foi comentado por Ken-ichi Ymamoto *et al.* (2011) no subitem 3.6.4, este alinhamento realizado por esforços de compressão e tração, reduzem a tenacidade do aço, devido ao coalescimento de vazios gerados entre a matriz e os MnS, quando submetidos a tensão. De acordo com Xuewei Zhang *et al.* (2017), uma inclusão tipo placa pode ser alongada de 20  $\mu\text{m}$  para 260  $\mu\text{m}$  após a redução de área por laminação a quente. Um dos motivadores deste trabalho foi de entender o mecanismo de alinhamento de MnS, pois este prejudica o acabamento superficial.

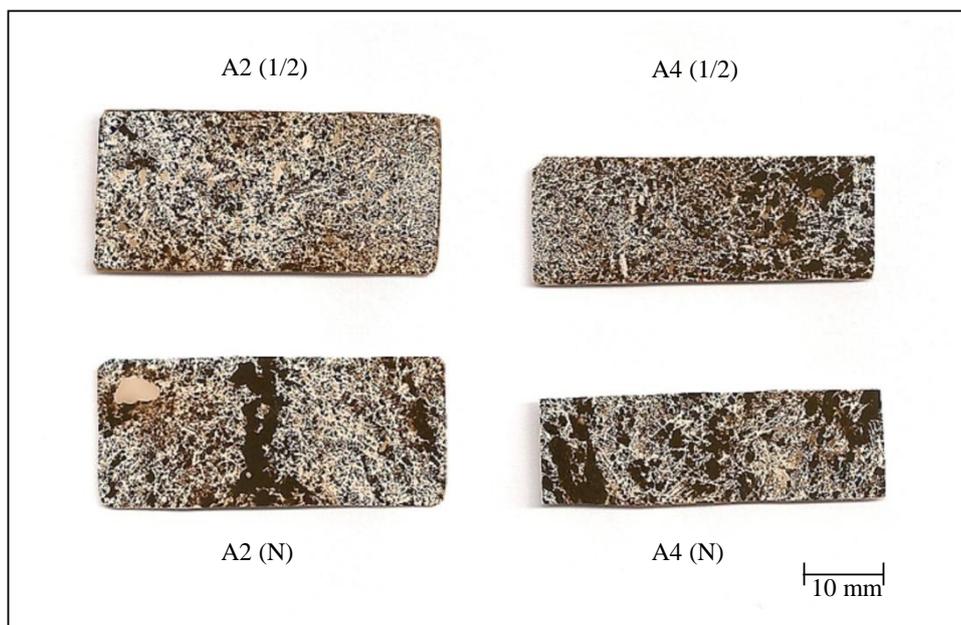
Uma das alternativas para reduzir este defeito, pós lingotamento contínuo, é o uso de tratamento térmico proposto por Xiaojing Shao *et al.* (2011) no subitem 3.6.5. No entanto, os custos de produção devem ser considerados, uma vez que são necessários uma baixa taxa de aquecimento e bom tempo de imersão para que haja a quebra dos sulfetos alongados e mesmo assim, alguns se manterão inteiros.

## 5.2 Tamanho e distribuição das inclusões de sulfetos de manganês

Inicialmente, para entender a distribuição das inclusões, foi utilizada a técnica da impressão de Baumann, já descrito anteriormente. Estas impressões foram colocadas neste trabalho para dar uma análise visual qualitativa de como os sulfetos estão distribuídos ou concentrados nas amostras na região de meio raio e núcleo. De acordo com Colpaert (1974), há um consenso que este índice de enxofre é maior nas impressões mais escuras, demonstrando um teor maior concentração de MnS. Este fato pode ser verificado nas impressões realizadas nas amostras da figura 96. Constata-se que o teor de enxofre aumenta em direção ao núcleo do

tarugo, uma vez que as impressões desta área estão mais escuras que as de meio raio. Este fato ocorre pela maior difusão do enxofre no núcleo, devido ao maior gradiente térmico, aumentando a segregação do soluto (Muller, 2002).

Figura 96 - Impressões de Baumann da amostra A2 (1/2 R) e A2 (N) à esquerda. Na direita encontra-se a amostra A4 (1/2 R) e A4 (N).



Interessante observar na figura 96 que não só ficam mais escuras as amostras do núcleo em relação ao meio raio, como também os tamanhos das manchas aumentaram. Isto pode ser um indicativo que o tamanho das inclusões de sulfetos de manganês também aumentou ou houve uma maior concentração das mesmas no núcleo. Isto reforça os resultados encontrados pela análise de MEV que será vista na análise de imagens a seguir.

De acordo com o artigo de Sen Luo *et al.* (2017), abordado no subitem 3.6.3, foi realizado um mapeamento de contorno do tamanho de sulfetos em função do braço dendrítico (PDAS) e do gradiente de temperatura na figura 48. Nele foi mostrado que há uma relação de crescimento dos PDAS e tamanhos dos sulfetos em direção ao centro. Constatou-se que o diâmetro médio aumentou no mapeamento da figura 48, concordando com as impressões de Baumann.

## Distribuição das inclusões de MnS na corrida da amostra A1

Neste tópico são apresentadas as micrografias da distribuição dos MnS por seu tamanho médio nas regiões de meio raio e núcleo. Primeiro será apresentada uma imagem da micrografia analisada por MEV por corrida. Em seguida, será apresentada a imagem binarizada e analisada por *software* Image J, onde cada elipse foi considerada e contada como uma inclusão de MnS da micrografia original. Todas as corridas (A1, A2, A3, A4) seguirão esta mesma ordem de apresentação. O objetivo é mostrar a distribuição dos MnS nas regiões de análise por MEV, seguido da mesma imagem de forma binarizada para realização de contagem e distribuição de tamanho, cujo dados serão apresentados na tabela por corrida. Assim, inicia-se com a imagem de MEV micrografia da amostra A1 (1/2 R) como na figura 97. Logo após a imagem binarizada da micrografia como mostra a figura 98. A discussão será realizada após a apresentação das figuras 97 a 112 e tabelas 14 a 17.

Figura 97- Micrografia da amostra A1 (1/2 R) por MEV.

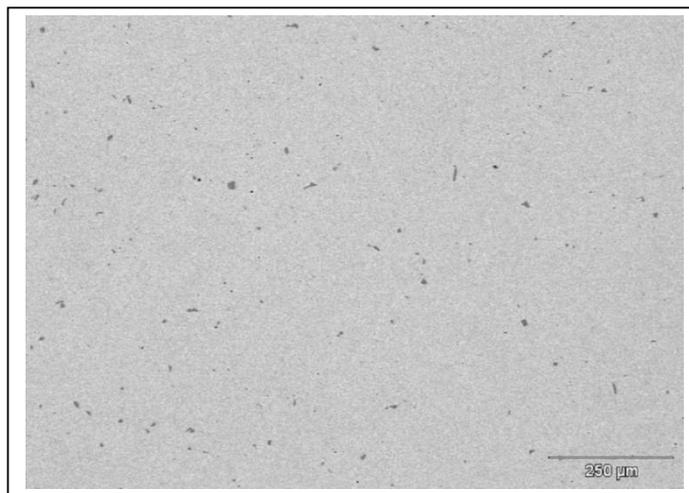
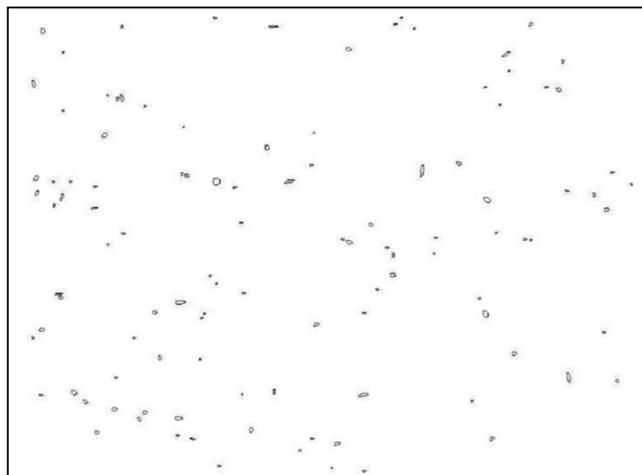


Figura 98- Imagem binarizada da micrografia da figura 97. Corrida A1 (1/2 R).



Na região da amostra A1 (N) a distribuição dos sulfetos de manganês é mostrada na figura 99. A figura 100 mostra a análise da imagem binarizada da micrografia. A distribuição de tamanhos MnS analisados nas imagens binarizadas de A1 (1/2 R) e A1 (N) estão na tabela 14.

Figura 99 - Micrografia da amostra A1 (N) por MEV.

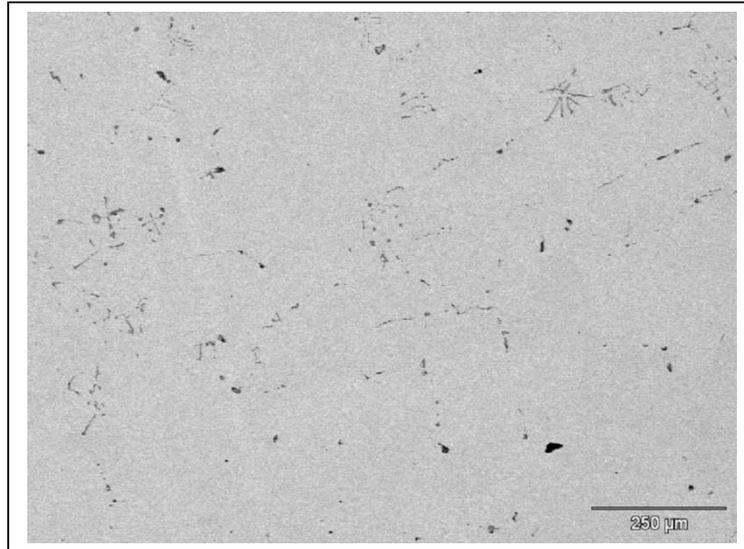


Figura 100 - Imagem binarizada da micrografia da figura 99. Corrida A1 (N).

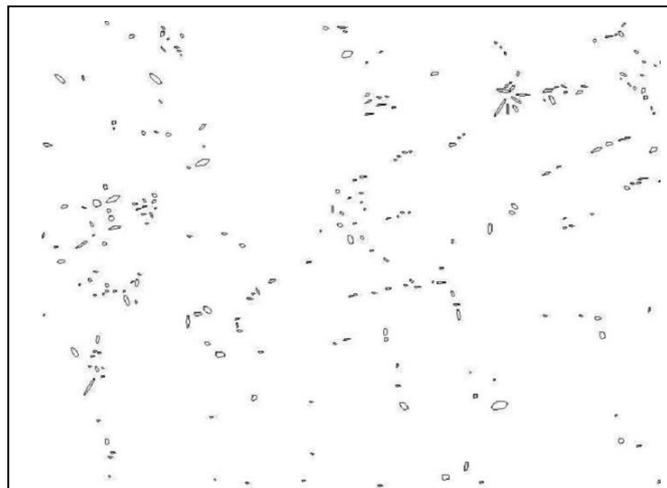


Tabela 14 - Resultados dos dados da amostra A1

	A1 (1/2 R)	A1 (N)
<b>Total de inclusões</b>	106	155,6
<b>Fração de área (%)</b>	0,5	0,6
<b>Tamanho médio (µm<sup>2</sup>)</b>	49,4	54,1
<b>Diâmetro médio - Feret's diameter (µm)</b>	12,3	10,5
<b>Circularidade - Circularity (0 a 1)</b>	0,6	0,5
<b>Inclusões maiores que 40 µm (%)</b>	28,6	39,1

## Distribuição das inclusões na corrida da amostra A2

A imagem por MEV da micrografia da amostra A2 (1/2 R), pode ser vista na figura 101, juntamente com a imagem binarizada e distribuição de tamanhos dos MnS da figura 102.

Figura 101 - Micrografia da amostra A2 (1/2 R) por MEV.

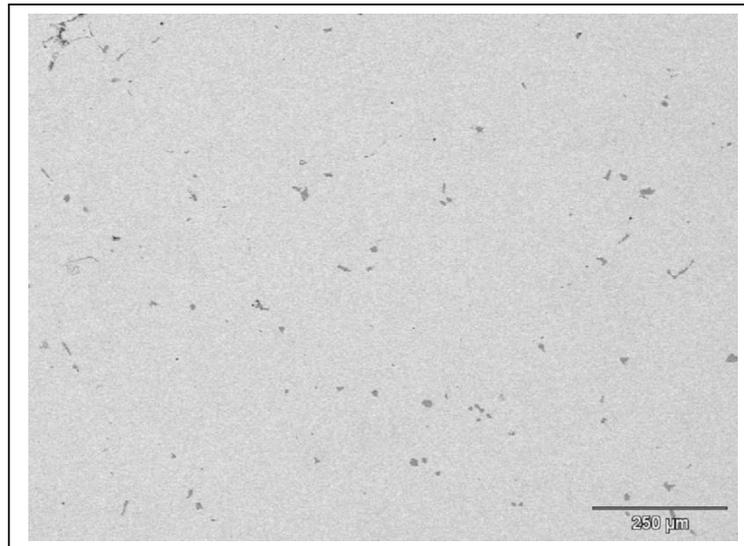
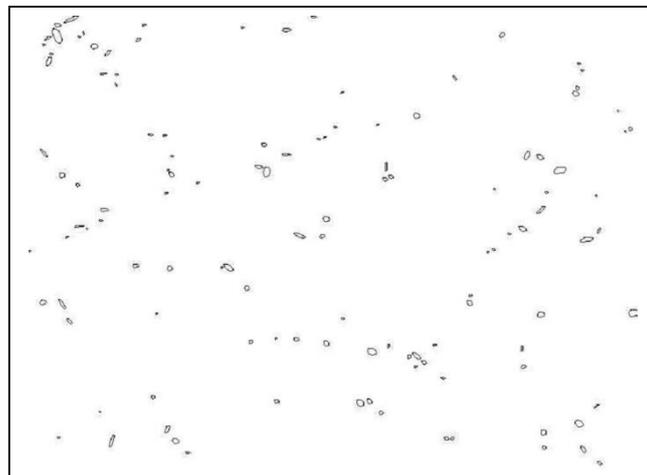


Figura 102 - Imagem binarizada da micrografia da figura 101. Corrida A2 (1/2 R).



Na região da amostra A2 (N) a distribuição dos sulfetos de manganês é mostrada na figura 103. A figura 104 mostra a análise da imagem binarizada da micrografia. A distribuição de tamanhos de MnS analisados nas imagens binarizadas de A2 (1/2) R e A2 (N) estão na tabela 15.

Figura 103 - Micrografia da amostra A2 (N) por MEV.

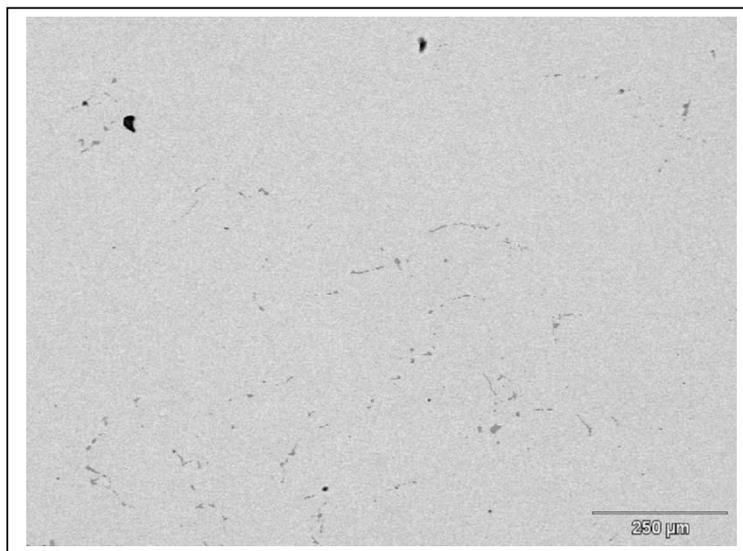


Figura 104 - Imagem binarizada da micrografia da figura 103. Corrida A2 (N).

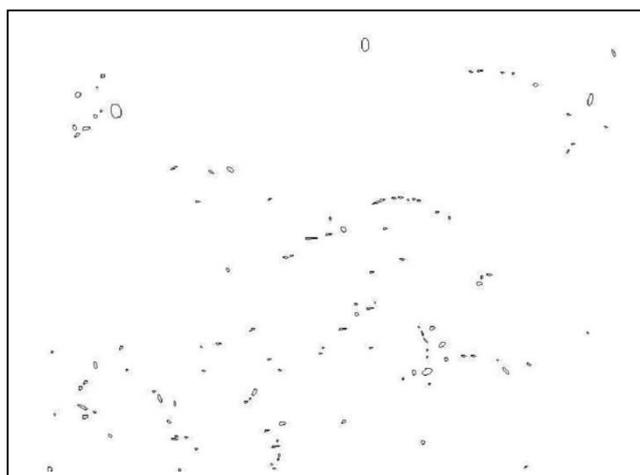


Tabela 15 - Resultados dos dados da amostra A2.

	A2 (1/2 R)	A2 (N)
<b>Total de inclusões</b>	109,8	92,4
<b>Fração de área (%)</b>	0,6	0,3
<b>Tamanho médio (µm<sup>2</sup>)</b>	71,3	45,0
<b>Diâmetro médio - Feret's diameter (µm)</b>	15,5	12,0
<b>Circularidade - Circularity (0 a 1)</b>	0,5	0,48
<b>Inclusões maiores que 40 µm (%)</b>	39,0	17,0

### Distribuição das inclusões na corrida da amostra A3

A imagem por MEV da micrografia da amostra A3 (1/2 R), pode ser vista na figura 105, juntamente com a imagem binarizada e distribuição de tamanhos dos MnS da figura 106.

Figura 105 - Micrografia da amostra A3 (1/2 R) por MEV.

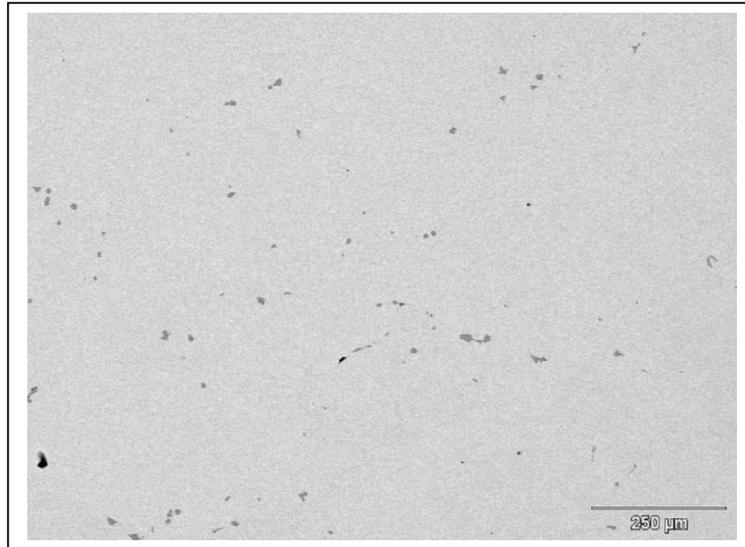
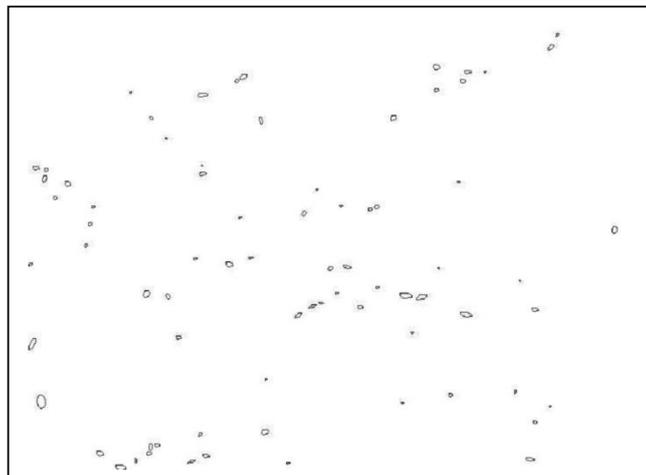


Figura 106 - Imagem binarizada da micrografia da figura 105. Corrida A3 (1/2 R).



Na região da amostra A3 (N) a distribuição dos sulfetos de manganês é mostrada na figura 107. A figura 108 mostra análise da imagem binarizada da micrografia. A distribuição de tamanhos MnS analisados nas imagens binarizadas de A3 (1/2 R) e A3 (N) estão na tabela 16.

Figura 107 - Micrografia da amostra A3 (N) por MEV.

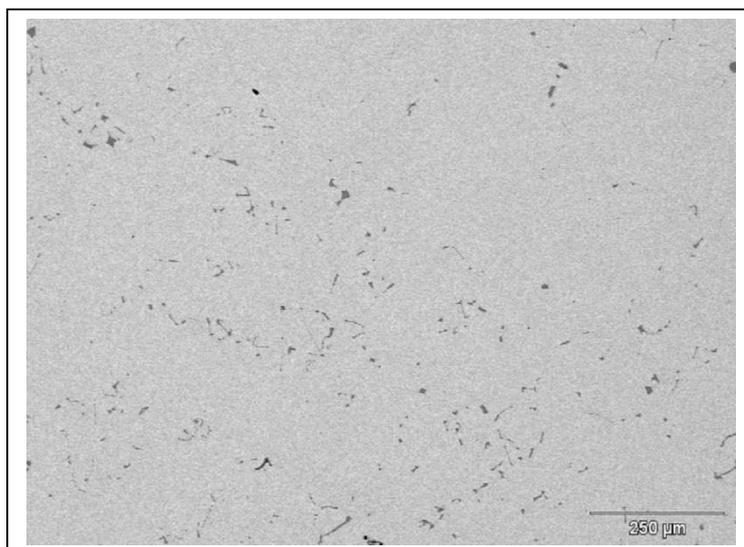


Figura 108 - Imagem binarizada da micrografia da figura 107. Corrida A3 (N).

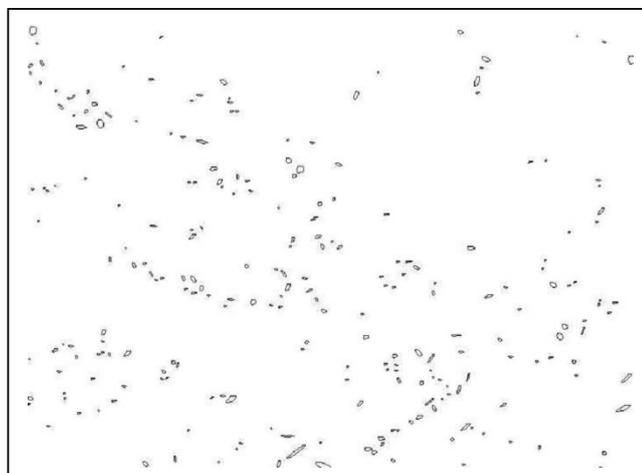


Tabela 16 - Resultados dos dados da amostra A3.

	A3 (1/2 R)	A3 (N)
<b>Total de inclusões</b>	71	121,2
<b>Fração de área (%)</b>	0,4	0,42
<b>Tamanho médio (µm<sup>2</sup>)</b>	87,6	44,7
<b>Diâmetro médio - Feret's diameter (µm)</b>	18,3	12,6
<b>Circularidade - Circularity (0 a 1)</b>	0,6	0,5
<b>Inclusões maiores que 40 µm (%)</b>	31,3	27,8

## Distribuição das inclusões na corrida da amostra A4

Por fim, é apresentada a imagem por MEV da micrografia da amostra A4 (1/2 R), pode ser vista na figura 109, juntamente com a imagem binarizada e distribuição de tamanhos dos MnS da figura 110.

Figura 109 - Micrografia da amostra A4 (1/2 R) por MEV.

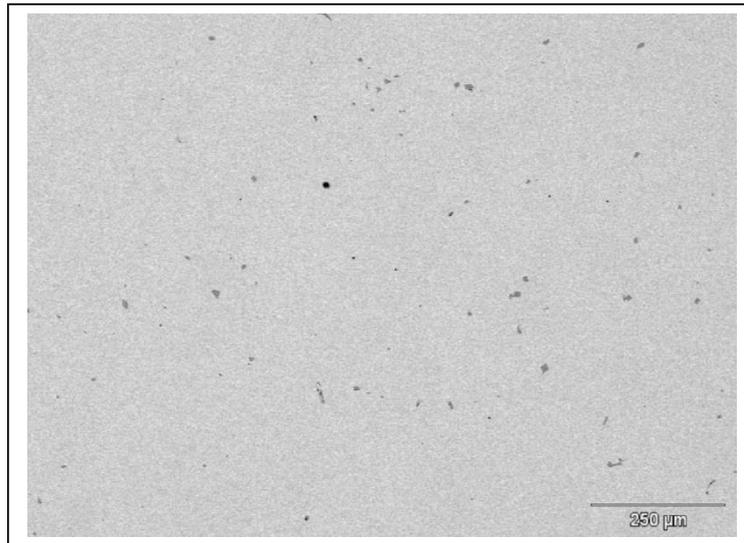
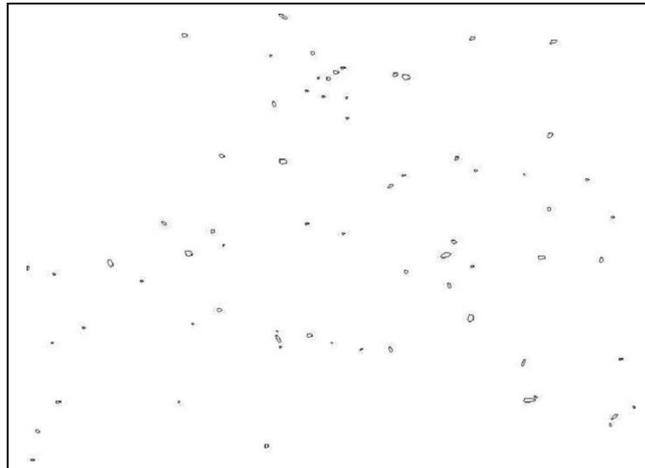


Figura 110 - Imagem binarizada da micrografia da figura 109. Corrida A4 (1/2 R).



Para finalizar, a região da amostra A4 (N) a distribuição dos sulfetos de manganês é mostrada na figura 111. A figura 112 mostra a análise da imagem binarizada da micrografia. A distribuição de tamanhos dos MnS analisados nas imagens binarizadas de A4 (1/2 R) e A4 (N) estão na tabela 17.

Figura 111 - Micrografia da amostra A4 (N) por MEV.

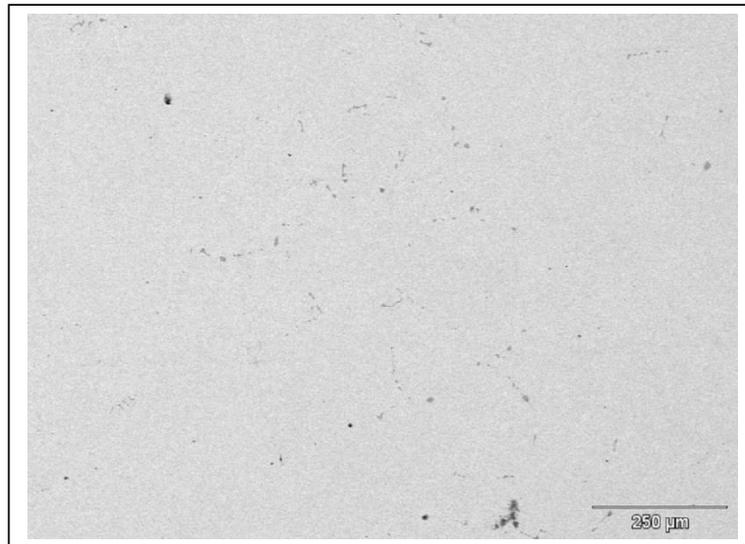


Figura 112 - Imagem binarizada da micrografia da figura 111. Corrida A4 (N).

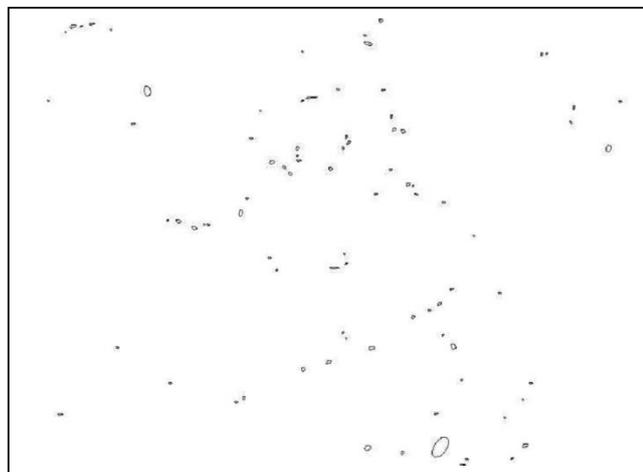


Tabela 17 - Resultados dos dados da amostra A4.

	A4 (1/2 R)	A4 (N)
<b>Total de inclusões</b>	73	105,2
<b>Fração de área (%)</b>	0,4	0,4
<b>Tamanho médio (µm<sup>2</sup>)</b>	71,8	49,0
<b>Diâmetro médio - Feret's diameter (µm)</b>	15,2	15,4
<b>Circularidade - Circularity (0 a 1)</b>	0,58	0,50
<b>Inclusões maiores que 40 µm (%)</b>	28,2	16,8

## Discussão sobre a distribuição dos sulfetos de manganês

Com todos os dados levantados foi feita uma média das amostras nas quatro diferentes corridas, obtendo-se os seguintes valores médios em meio raio e núcleo, além o desvio padrão entre eles, de acordo com a tabela 18:

Tabela 18 - Resultados médios dos dados das amostras A1, A2, A3 e A4.

	Média meio raio	Desvio	Média Núcleo (N)	Desvio
Média de inclusões / mm <sup>2</sup>	89.95	20.80	118.60	27.34
Fração de área média (%)	0.48	0.10	0.43	0.12
Tamanho médio (µm <sup>2</sup> )	70.03	15.70	48.20	4.39
Diâmetro médio (µm)	15.33	2.45	12.63	2.05

Quando se verificam as micrografias, as análises e dados; foram feitas algumas constatações:

- Em geral o número de inclusões aumentou em direção ao núcleo do tarugo. Isto está de acordo com o trabalho de Sen Luo *et al.* (2017) que mostrou no gráfico da figura 50 que o tamanho das inclusões vai aumentando no lingote da zona coquilhada para a zona colunar, mista e equiaxial. Como ficou demonstrado pela análise das imagens 97 a 112, o tamanho médio e a quantidade das inclusões de MnS mais próximo a superfície é menor que na parte central do tarugo. Inclusive a forma é mais circular próximo a parte mais externa que na parte central, onde a forma é mais diversa, de acordo com o artigo de Ito *et al.* (1981) demonstrado na figura 29 do item 3.5. Isto pode ser explicado pelo fato de a região do núcleo apresentar um teor de enxofre maior pelo mecanismo de microsegregação, favorecendo assim a precipitação de um número maior de inclusões como foi mostrado por Sen Luo *et al.* (2017), na figura 32. Além da evidência visual das micrografias do subitem 5.1 que há maior concentração de sulfetos do tipo II (eutético) ou eutético irregular no núcleo, verificou-se que a circularidade (circularity) diminui em direção ao núcleo; uma comprovação que as inclusões ficam mais longas.

- O diâmetro e o tamanho médio das inclusões diminuíram em direção ao núcleo, com exceção da amostra A1. Isto está não concorda com o subitem 3.6.3 que diz que se espaçamento interdendrítico aumentar, haveria um incremento no diâmetro do MnS. Porém, isso pode ser explicado também pelo fato do aumento do número de inclusões na região do centro do tarugo. Quando aumenta o número de MnS o seu diâmetro diminui, mesmo com aumento do espaçamento interdendrítico. Na figura 27 do item 3.4.3 baseada no trabalho de Imagumbai, (1994), isto pode ser constatado mais claramente, pois o número de inclusões aumenta e o diâmetro médio é reduzido. Além disso, na figura 48 do trabalho de Sen Luo (2017), o tamanho médio dos sulfetos de manganês geralmente se manteve homogêneo na zona mista e núcleo, mesmas regiões analisadas neste trabalho.

- Na região de meio raio existe uma predominância maior de sulfetos do tipo III (angular) ou irregular. Contata-se isto pelo fato do diâmetro médio e a circularidade serem maiores nestas regiões, comprovando que estas inclusões possuem uma forma mais geométrica. Também se verifica que o número de sulfetos maiores que 40  $\mu\text{m}$ , que é o tamanho médio dos sulfetos tipo III (angulares) e irregulares, se manteve aproximadamente igual em número, com exceção da amostra A3. Isto também é mostrado por Ito *et al.* (1981).
- Quanto à diferença de tamanhos médios encontradas entre as corridas, observou-se que o tamanho médio e área das inclusões aumentaram com o aumento do teor de enxofre e manganês das corridas, exceto a A4 que pode estar relacionada a um diferente perfil de resfriamento. A figura 112 mostrou que houve um aumento do diâmetro, mantendo a redução área e reduzindo a fração de área com o aumento do teor de enxofre, o que concorda com o proposto por Imangubai, (1994) na figura 26 e por Sen Luo *et al.* (2017) na figura 32. Assim, a composição química influencia na distribuição de tamanhos dos MnS. Outro fator que foi estudado é a relação de % Mn/% S, pois quanto esta relação irá interferir no MnS formado, como será aprofundado no tem 5.4.

### 5.3 Óxidos como sítios nucleantes de sulfetos de manganês

Como já foi comentado no item 3.8, óxidos podem funcionar como sítios de nucleação para a precipitação de sulfetos de manganês. Estes auxiliariam uma nucleação heterogênea na fase líquida, favorecendo a dispersão dos sulfetos na fase sólida. Através disso deve-se considerar o tipo de óxido, a distância entre estes e a quantidade, conforme Wakoh, Sawai e Mizoguchi (1996). Neste estudo tem-se o interesse em verificar esta teoria, indicando o provável tipo de óxido que está funcionando como nucleante através de mapeamento e análise química via EDS. No entanto, de acordo com Wakoh, *et al.* (1996), no subitem 3.5, o teor de enxofre do aço estudado neste trabalho tem mais de 400 ppm, por ser resulfurado. Assim, a maioria dos sulfetos de manganês não precipitará sobre óxidos, como demonstrou no gráfico da figura 32. Este se trata do caso (3), em que o produto de solubilidade  $[\text{Mn}][\text{S}]$  atinge supersaturação, desta forma, uma nucleação heterogênea é atingida, já que, à frente de solidificação nestes casos pode também interferir como sítio de nucleação de MnS. Mesmo assim, algumas morfologias que foram apresentadas na revisão da literatura deste trabalho, também foram encontradas nas micrografias a seguir, guardadas as diferentes composições químicas dos aços envolvidos e seu método produtivo.

Portanto, foram procuradas inclusões de sulfetos que continham em seu interior óxidos.

Um exemplo disto está mostrado na figura 113. Nesta um sulfeto do tipo irregular precipitou sobre um provável óxido de alumínio, pelo que indica o espectro e a análise química deste óxido. Salienta-se que o EDS faz uma análise qualitativa dos elementos químicos presentes em uma determinada área, por isso, estimou-se através da composição química, os óxidos associados aos sulfetos de manganês deste trabalho nas micrografias a seguir, com a quantidade de cada elemento descritos nas tabelas 19 a 22.

Figura 113 - Imagem mostra a inclusão de sulfeto com óxido à direita. O espectro resultante da análise química pontual por EDS no ponto 1 assinalado na imagem.

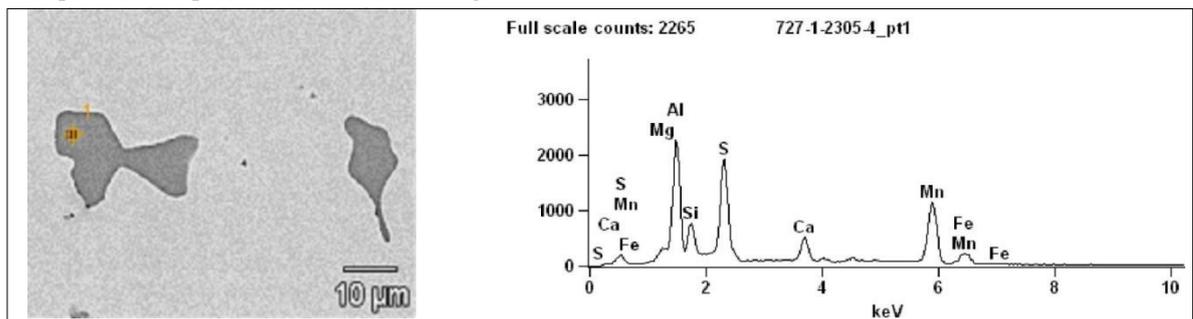


Tabela 19 - Composição química da inclusão da figura 113.

Elementos (% massa)	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Ca</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>
Ponto 1	1.69	21.44	5.99	25.89	6.94	35.42	2.64

Com intuito de demonstrar que o sulfeto está nucleado sobre um óxido, foi realizado a análise química sobre a área do óxido (ponto1) e do sulfeto (ponto 2) ilustrado na figura 114. O espectro mostra pelos teores que se trata de um sulfeto. A análise química na tabela 20 reforça a ideia de se tratar de um sulfeto associado a um óxido de alumínio e cálcio.

Figura 114 - Imagem mostra a inclusão de sulfeto com óxido à direita. O espectro resultante da análise química pontual por EDS no ponto 2 assinalado na imagem.

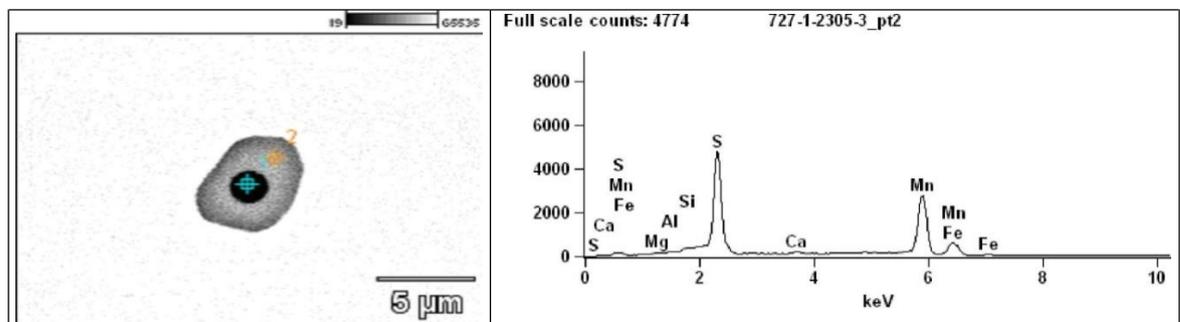
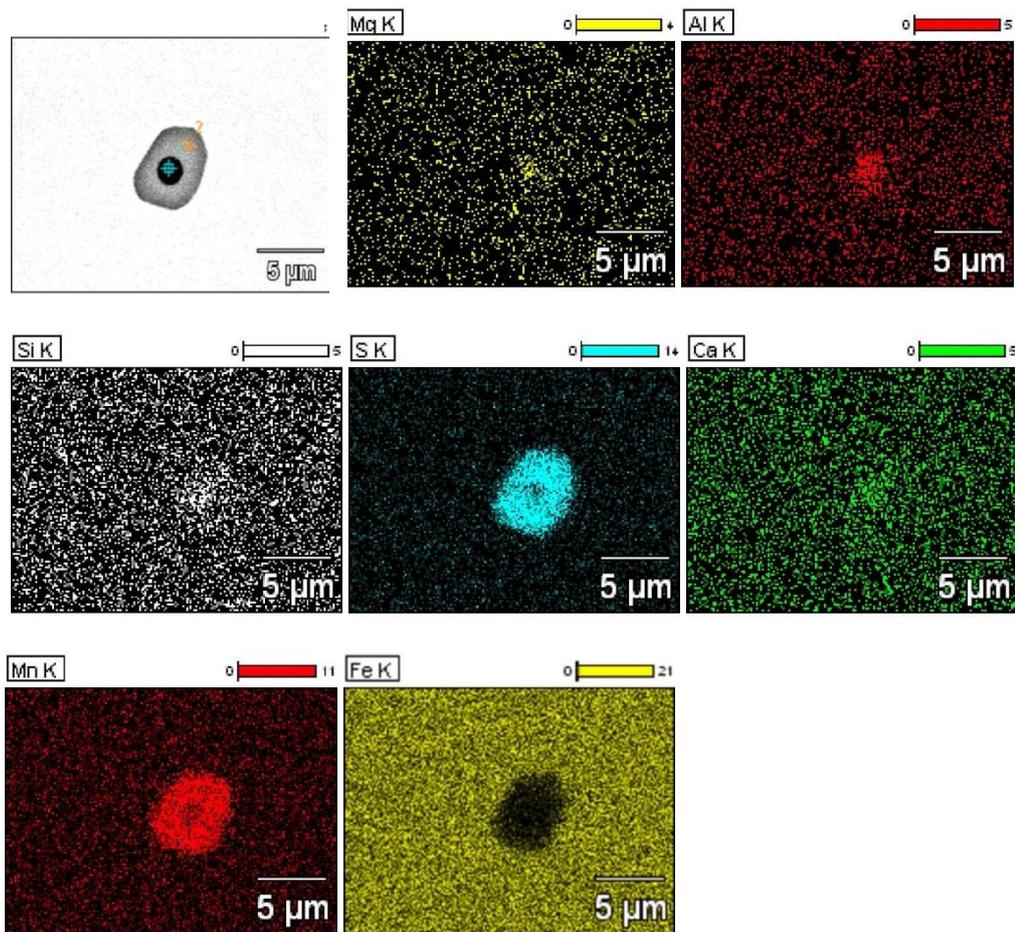


Tabela 20 - Composição química da inclusão da figura 114.

Elementos (% massa)	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Ca</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>
Ponto 1	1.51	12.27	4.83	28.34	8.52	40.30	4.23
Ponto 2	0.11	0.47	0.31	36.62	0.99	54.20	7.31

Para ver a distribuição de cada elemento químico foi traçado um mapa que se encontra na figura 115. Este mapa mostra a concentração, por uma maior quantidade de pontos de uma mesma cor em uma determinada região. Mostra desta forma o local onde o elemento está presente. Quando um elemento tem pouca concentração estes pontos ficam mais dispersos. Observa-se a maior concentração de enxofre e manganês externamente ao ponto que representa o óxido. Isto coincide exatamente com o contorno delimitado pela inclusão.

Figura 115 - Mapeamento de raio-x realizado sobre a inclusão de sulfeto da figura 114. A região vermelha e azul corresponde ao Mn e o S respectivamente.



A morfologia apresentada na figura 116 é muito semelhante das encontradas no subitem 3.6.3 em que Xuewei Zhang *et al.* (2017), mostra morfologias de MnS precipitados sobre óxidos na figura (52 - tipo 3).

Resguardado o diferente tipo de aço e método de produção analisado neste trabalho em relação ao de Xuewei Zhang *et al.* (2017), este propôs que a mudança na morfologia das inclusões de sulfetos de manganês, ocorre de forma diversa em diferentes partes do lingote. Partindo de uma forma esférica e elíptica mais próxima à superfície, mudando para alongada, poliédrica e irregular, em direção ao centro gradualmente como o esquema da figura 54. As inclusões que precipitam sobre óxidos têm composição de 80% de MnS, caindo para 2% na região central. Pode ser visto que a camada de MnS sobre óxido da figura (52 - tipo 3) é mais fina em regiões mais próximas ao núcleo do lingote. O sulfeto de manganês precipitado sobre o possível óxido de alumínio acima foi encontrado na região do meio raio da amostra deste trabalho, concordando com o que foi dito pelo referido autor.

A inspeção demonstrou que os sulfetos do tipo III (angular) e do tipo irregular são as mais frequentes inclusões que possuem um óxido. Entretanto; foram encontradas algumas inclusões que possuem uma morfologia próxima do tipo I (globular) como pode ser conferido na figura 116. Novamente tem-se um óxido participando na precipitação de sulfeto de manganês. Pelo espectro e análise de EDS, possivelmente o óxido seja de cálcio, alumínio e silício, mostrado na tabela 21.

Figura 116 - Imagem mostra a inclusão de sulfeto com óxido à direita. O espectro resultante da análise química pontual por EDS no ponto 1 assinalado na imagem.

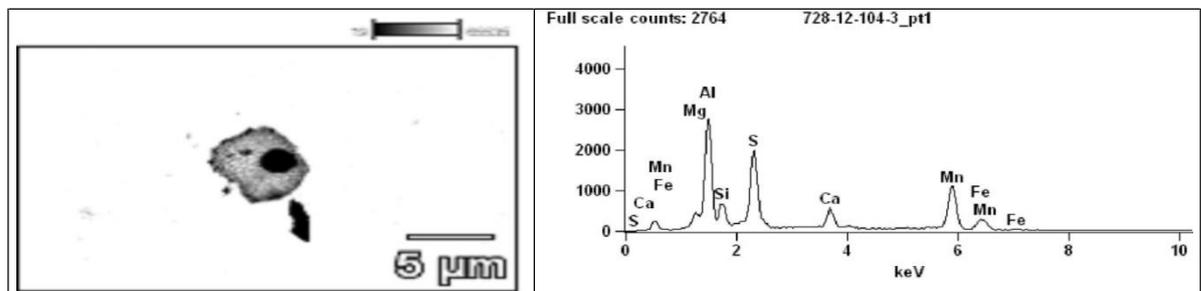
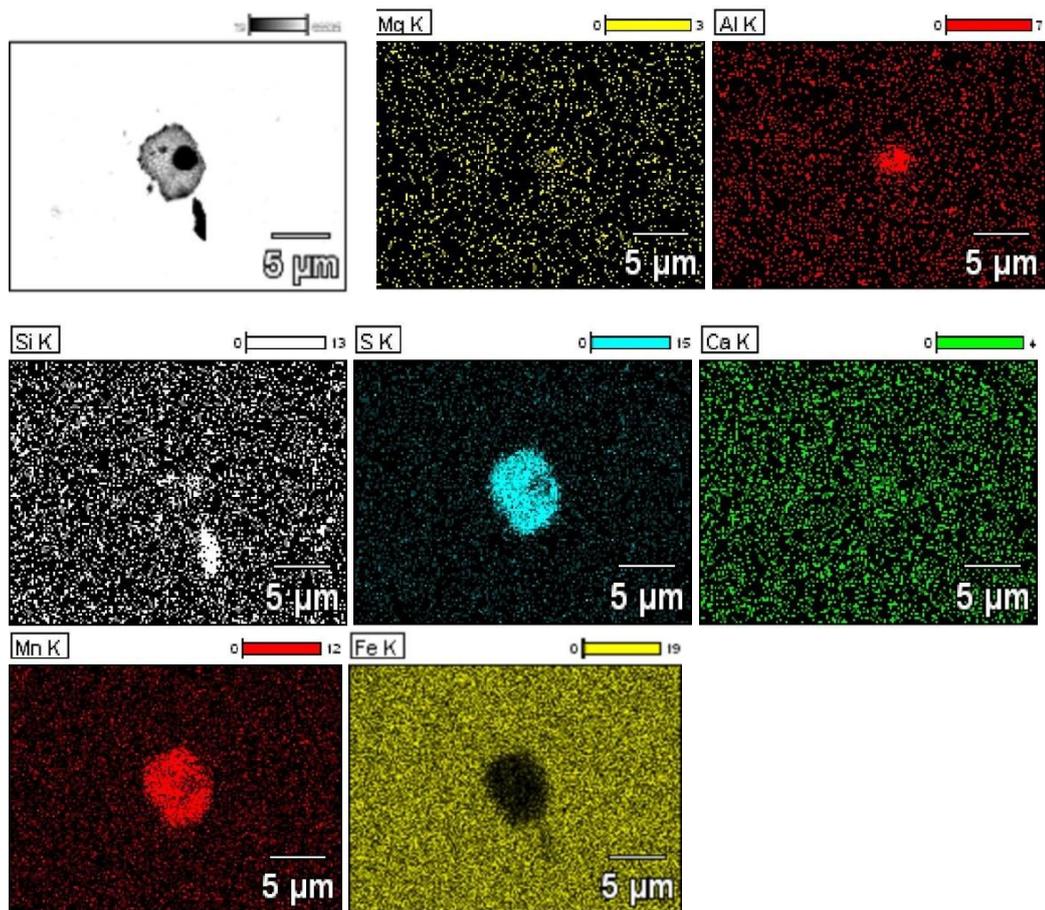


Tabela 21 - Composição química da inclusão da figura 116.

Elementos (% massa)	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Ca</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>
Ponto 1	3.08	24.92	5.43	24.48	6.51	30.10	5.48

O mapeamento de raio-x para determinação da região de cada elemento pode ser visto na figura 117. Nela pode-se também verificar que a inclusão que está fora do sulfeto seja provavelmente um óxido de silício, dada a concentração de pontos brancos na mesma região.

Figura 117 - Mapeamento de raio-x realizado sobre a inclusão de sulfeto da figura 116.



O artigo de Peng-ju Chen *et al.* (2017) analisou como o teor de enxofre interfere na precipitação dos sulfetos de manganês sobre óxidos complexos. Observou-se que a maior quantidade de inclusões não metálicas são os óxidos-sulfetos. Os tipos de óxidos e a concentração de enxofre nas amostras, indicaram a proporção de MnS precipitados sobre estes óxidos. A figura 74 (d) no subitem (3.8.2) mostra uma inclusão com composição química aproximada da apresentada acima na figura 119. Sempre importante salientar que os aços e processos são diferentes e apenas se analisa a similaridade da morfologia encontrada com os artigos mencionados na revisão da literatura.

Para finalizar, um tipo de sulfeto, possivelmente irregular eutético nucleou sobre um óxido complexo de alumínio e silício, figura 118. O sulfeto parece partir como um braço a partir do óxido. A análise do mapeamento da figura 119 mostra que se trata de um sulfeto de manganês. O óxido possui grande concentração de silício e alumínio em menor quantidade como indica os dados da tabela. Isto mostra que os sulfetos de manganês também podem nuclear sobre a superfície de óxidos como mostrou a figura 77 (f).

Figura 118 - Imagem mostra a inclusão de sulfeto com óxido à direita. O espectro resultante da análise química pontual por EDS no ponto 1 assinalado na imagem.

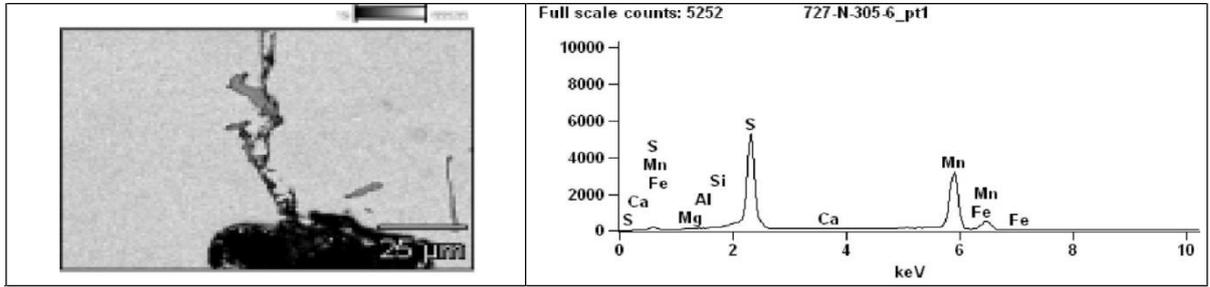
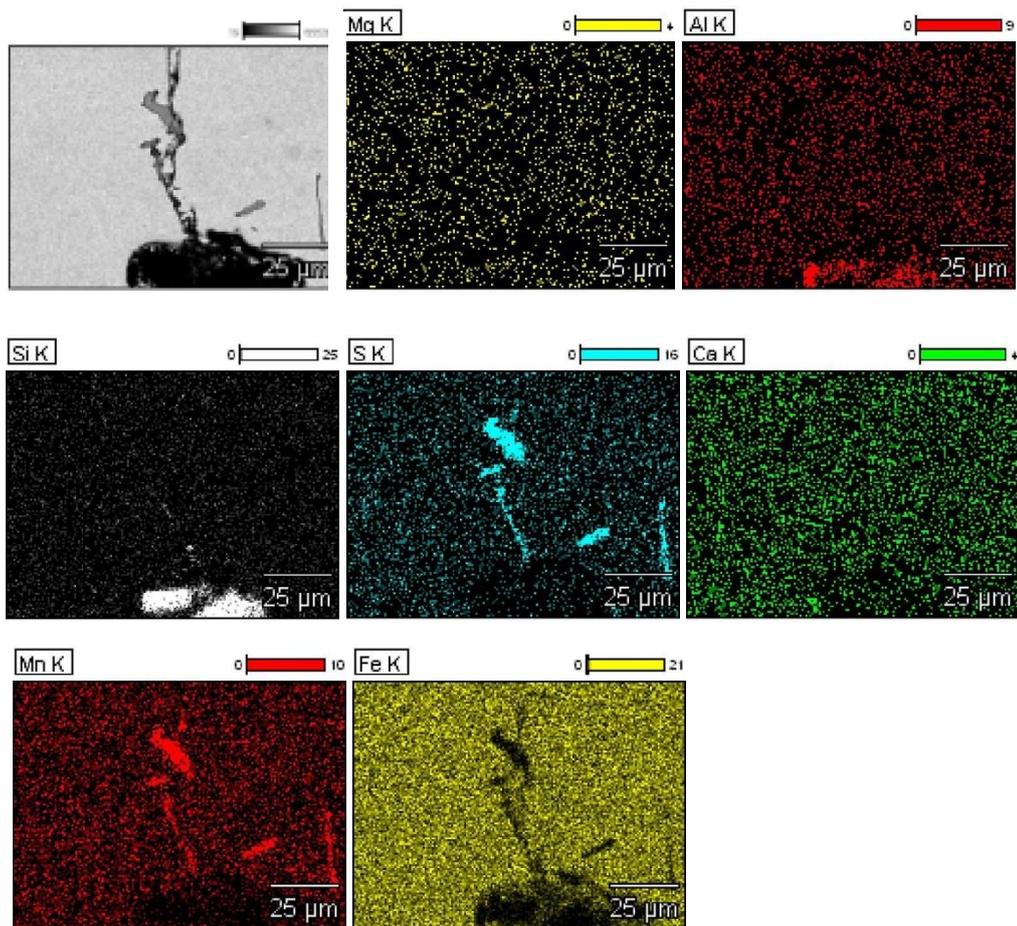


Tabela 22 - Composição química da inclusão da figura 118.

Elementos (% peso)	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Ca</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>
Ponto 1	0.00	0.00	0.00	38.63	0.00	58.42	2.95

Figura 119 - Mapeamento de raio-x realizado sobre a inclusão de sulfeto da figura 118.

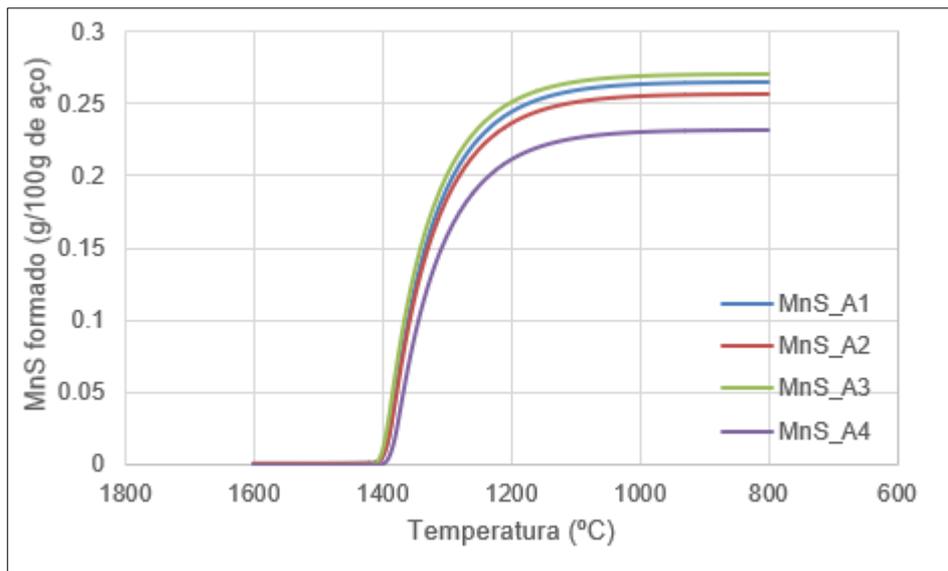


#### 5.4 Análise termodinâmica dos MnS na solidificação do aço resulfurado.

Este tópico tem o propósito de fazer um estudo termodinâmico através do *software FactSage 7.1* para diferentes análises sobre a formação dos sulfetos de manganês.

A figura 120 mostra a quantidade em massa de sulfetos de manganês formado com a redução da temperatura. Aqui o objetivo foi avaliar a quantidade de MnS formados em função da redução da temperatura nas diferentes corridas estudadas.

Figura 120 - Temperatura x massa de sulfetos de manganês formada para as corridas A1, A2, A3 e A4



Como pode se observar na figura 120, a corrida A3, possui a maior quantidade de enxofre em sua composição química (0,1 % em massa), precipita cerca de 0,27 gramas para cada 100 gramas de aço. No caso do menor teor de enxofre na corrida A4 de 0,086 % em massa, a quantidade precipitada foi de aproximadamente 0,23 gramas para 100 gramas de aço. Isto está de acordo com o que foi dito por Wakoh *et al.* (1996) na figura 30 e por Ito *et al.* (1981) na figura 29 no item 3.5.

Guardadas as diferentes composições químicas e processos de produção das amostras dos referidos artigos, a simulação por *software FactSage 7.1* mostrou que o aumento do teor de enxofre também aumentou a quantidade de sulfetos de manganês formada. Os resultados semelhantes foram encontrados na corrida A1 (0,098 % massa de S) e A2 (0,095 % em massa). Também nesta figura pode-se observar que a maioria dos sulfetos de manganês é formada a uma temperatura inferior a 1300 °C, onde a fração sólida está em cerca de 75% de acordo com os dados apresentados pela simulação. Nesta temperatura a fração de MnS

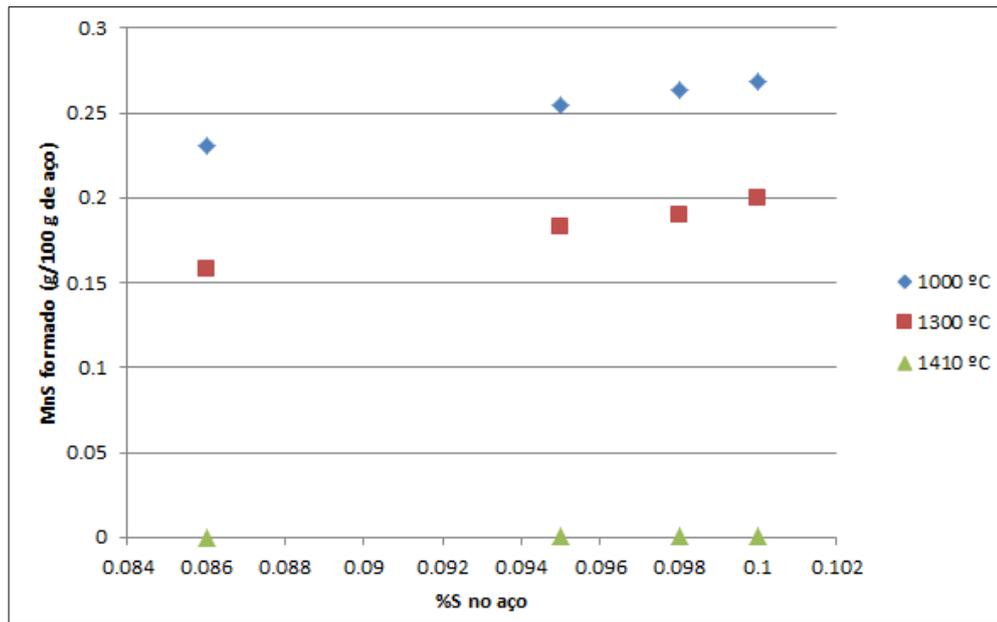
formado está entre 68% (corrida A4) a 74% (corrida A3). Este resultado está aproximado com o da figura 17 de Meng-Long Li *et al.* (2015). De acordo com referido artigo, a fração sólida de Fe alcança de 98,5%, cerca 87% do MnS precipita, porque no líquido residual o produto de solubilidade de  $[Mn][S]$  é maior que no equilíbrio. A simulação indicou que a partir de 1000 °C não houve formação de MnS significativa com a redução da temperatura. Isto pode ser visto na figura 121 e também na análise de dados que mostrou que a 1000 °C, a quantidade de MnS formada na corrida (A3), por exemplo, foi de 0,268 g, enquanto para 800 °C foi 0,269 g. Neste caso, os processos cinéticos de microsegregação são importantes na análise de formação do MnS, como mostrou o item 3.3.3.

No que se refere ao teor de cálcio, aquelas corridas que tiveram o maior teor dele A2 e A3, não tiveram redução na formação do MnS por formação de CaS. Isto pode ser pelos baixos teores de cálcio em massa 0,0007 % (A2) e 0,0006% (A3), diferente do trabalho de Ying Ren *et al.* (2014) na figura 81, onde a presença do cálcio reduziu consideravelmente o MnS. Além do mais, para as corridas (A1) e (A4) que possuem o mesmo teor de Ca de 0,0005%, a redução da quantidade de sulfetos de manganês das corridas (A4) para (A1) pode estar mais ligada a maior relação Mn/S que é muito maior em (A1), favorecendo a formação destas inclusões de MnS do que CaS. Ainda assim, foi simulada uma corrida com teor de cálcio igual a zero e mesmo assim, os resultados apresentados não foram substancialmente diferentes da curva apresentado da corrida (A4) da figura 120. Também não foi encontrada a formação considerável de outros tipos de sulfetos como FeS e CrS. A análise de dados da simulação via *FactSage* 7.1 mostrou que os valores encontrados foram inferiores a 5 ppm.

Outro dado importante é que a quantidade da MnS formado ficou na faixa da linha ey do trabalho de Meng-long li *et al.* (2015) na figura 14. Neste caso, a tendência de formação são sulfetos de manganês do tipo III angular e irregular, o que concorda com a análise realizada no item 5.3, onde houve predominância destes tipos de inclusões.

Com intuito de avaliar a quantidade de MnS formado com a variação do teor de enxofre, baseado no trabalho de Meng-Long Li *et al.* (2015), estabeleceu-se uma isoterma de 1000 °C, onde mais de 90% dos MnS fossem formados pela análise de resultados do *FactSage* 7.1. Também se estabeleceu a temperatura de 1300 °C para avaliar a quantidade de MnS formados. Por último, nas configurações dos bancos de dados, foi usado o comando para transição de fases no equilíbrio para observar em qual temperatura ocorreria a primeira precipitação de MnS. Os resultados são mostrados na figura 121.

Figura 121 – MnS formado (g/gramas de aço) x Teor de enxofre (% massa).

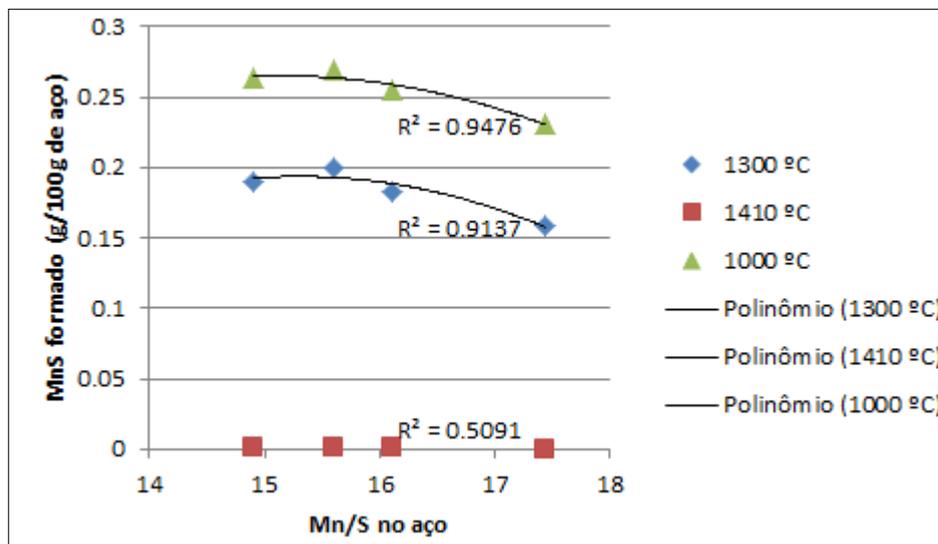


A figura 121 mostra que quanto menor a temperatura e maior o teor de enxofre, maior a quantidade de MnS formada nas corridas (A1, A2, A3, A4). Isto concorda com o que foi dito no trabalho de Wakoh *et al.* (1996) na figura 31. Nela pode-se verificar que a média que aumenta o teor de enxofre, aumenta a temperatura de formação do MnS. Os dados apurados mostraram que a temperatura média de transição para formação dos MnS calculados pelo *FactSage 7.1* foi de 1420 °C. As temperaturas por corrida foram respectivamente: 1419 °C (corrida A1), 1420 °C (corrida A2), 1422 °C (corrida A3) e 1419 (corrida A4). Estas estão abaixo dos aproximados 1525 °C para um teor acima de 800 ppm (0,08% em massa) de enxofre da figura 31. No entanto, há de observar que são aços diferentes em composição química e processo de produção. Além disso, análise dos resultados do *FactSage 7.1* nas diferentes corridas, mostrou que já há formação de sulfetos de manganês, mesmo que traços percentuais, no aço líquido a uma temperatura de 1600 °C, concordando que demonstrou o estudo de Wakoh *et al.* (1996). Assim, a primeira temperatura após a temperatura média de formação de MnS foi de 1410 °C utilizada na figura 121. Como pode se visualizar, uma quantidade de MnS muito baixa é formada nesta temperatura por corrida: 0,000254 g (corrida A1), 0,000317 g (corrida A2), 0,000345 g (corrida A3) e 0,000183 g (corrida A4).

Ao se relacionar a quantidade de sulfetos de manganês formado pela relação Mn/S, conforme dados da tabela 13, verificou-se que o aumento nesta relação diminuiu a quantidade de MnS formado, mantendo-se as mesmas três isotermas de análise (1000 °C, 1300 °C e 1410 °C) como mostra a figura 122. A relação Mn/S em ordem crescente nas quatro corridas e

apresentadas no eixo das abscissas do gráfico a seguir foram: 14,9 (corrida A1); 15,6 (corrida A3); 16,10 (corrida A2) e 17,44 (corrida A4).

Figura 122 – MnS formado (g/gramas de aço) x Relação Mn/S..



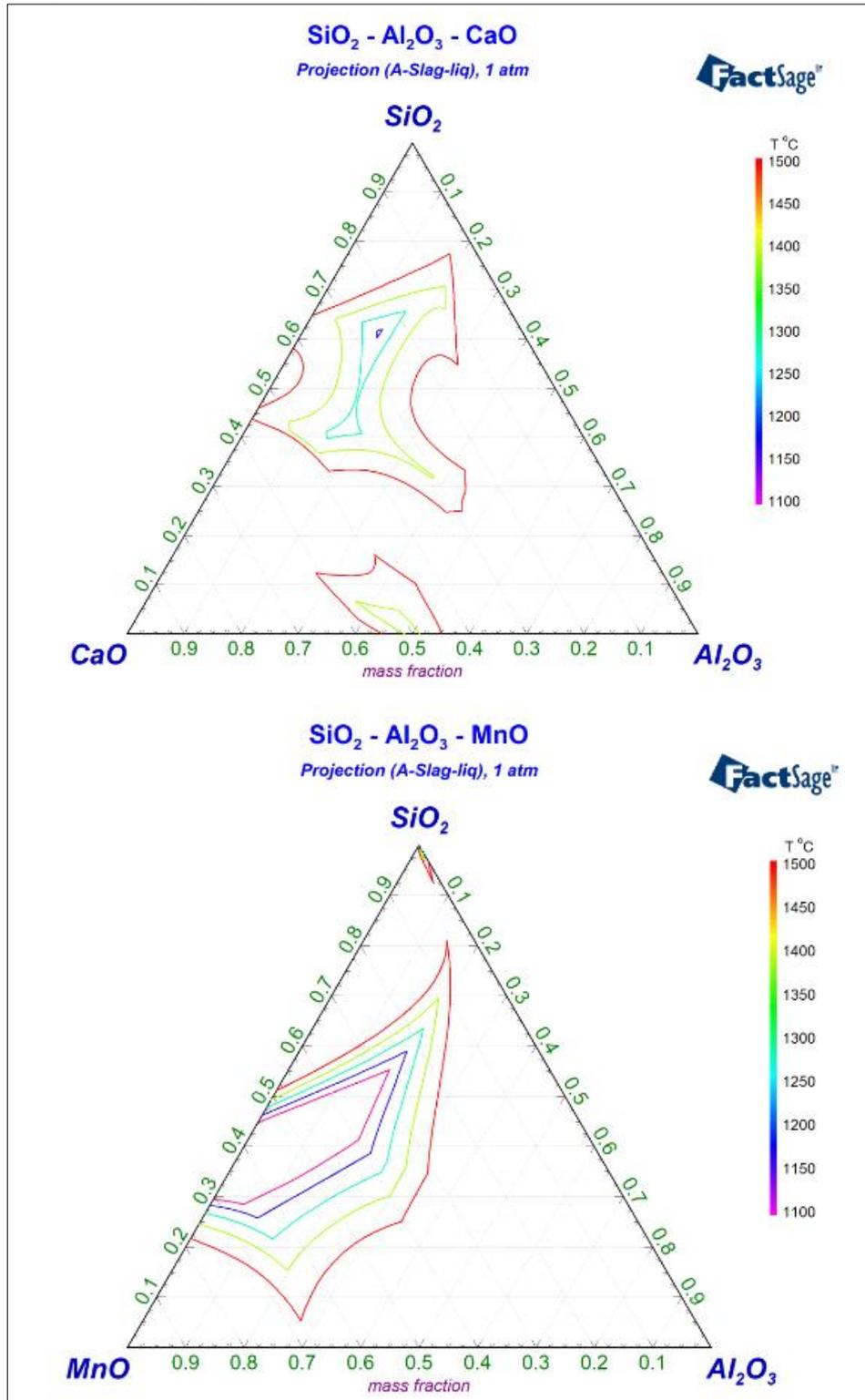
A explicação para este comportamento pode ser associada ao apresentado por Sen Luo *et al.* (2017) na figura 44 (b) do subitem 3.6.2. Nesta pode-se constatar que a microsegregação do enxofre aumenta muito mais que a do manganês com a redução da temperatura. Desta forma, mesmo com aumento da quantidade de manganês no aço, e consequentemente a relação Mn/S, o que determina a formação dos MnS é a quantidade de enxofre. No caso a corrida (A3) tem o maior teor de S (0,1 % em massa), é justamente nos pontos onde há a maior quantidade de MnS formada nas três isotermas da figura 122. Da mesma forma, a corrida (A4), mesmo tendo a maior relação Mn/S (17,44), possui o menor teor de MnS formado por ter o menor teor de S (0,086% em massa).

Outro aspecto que deve ser esclarecido é o fato da corrida (A1) ter maior teor de enxofre que a corrida (A2), porém, com uma quantidade de MnS formada menor. Isto deve estar associado à quantidade de manganês disponível (1,46 % em massa) ser menor na corrida (A1) do que na corrida A2 (1,53 % em massa). Por último, a equação que mais se aproximou do padrão de dispersão foi uma polinomial de grau 2, cujo,  $R^2$  se encontra na figura a 122.

Para concluir, a partir de análises termodinâmicas computacionais pelo *software FactSage 7.1*, foram elaborados gráficos ternários do sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}$ , pois foram estes os prováveis óxidos encontrados nas figuras 114, 115, 117 e 119 via análise de EDS no subitem 5.3. Primeiramente foi elaborado um comparativo dos dois sistemas, mostrando a redução das janelas de escórias líquidas com as isotermas. O objetivo

foi mostrar a evolução na redução das janelas, porque a maioria dos sulfetos de manganês só precipitam com temperaturas inferiores a 1450 °C. Assim, a figura 123 traz os dois diagramas ternários dos sistemas  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}$  com 1 atm de pressão.

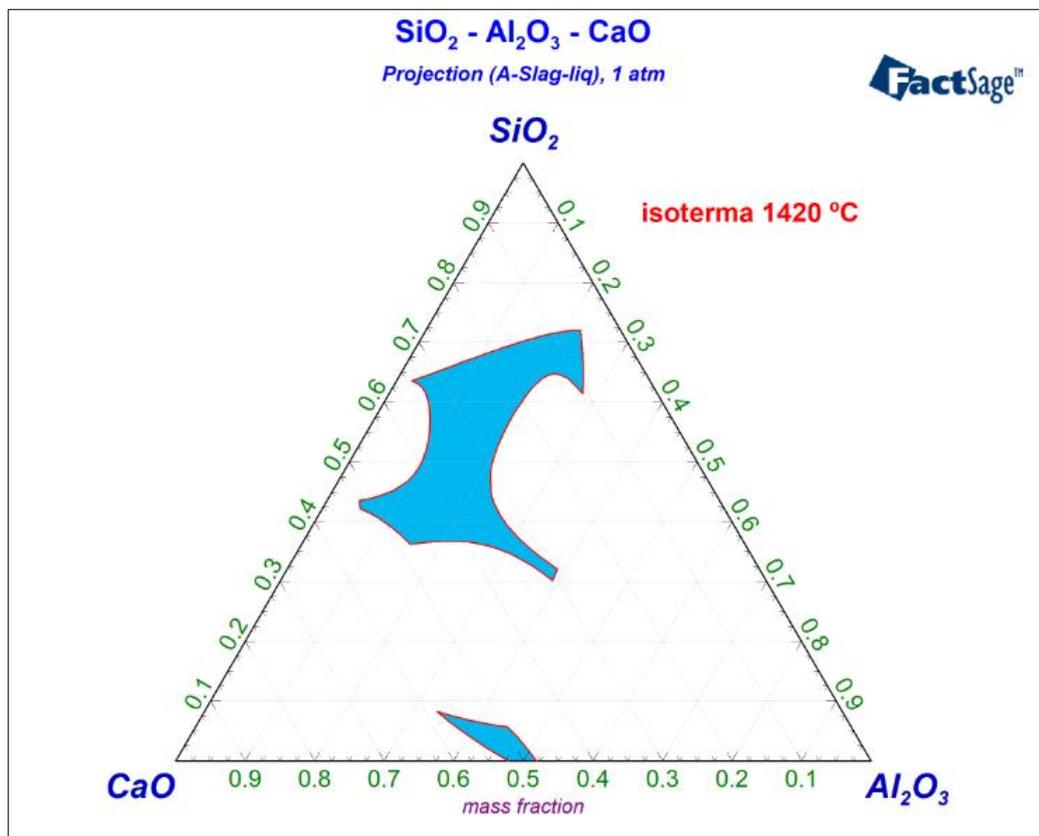
Figura 123 - Diagramas ternários dos sistemas  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}$



Como se pode observar, em ambos os sistemas, a janela líquida de escória está reduzida nas temperaturas abaixo de 1450 °C. Observar que o ternário do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}$  é semelhante ao apresentado por Wang *et al.* (2015) na figura 16.

Para finalizar, foi produzido o diagrama a  $T = 1420$  °C e 1 atm de pressão do sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . O diagrama foi calculado via *Phase Diagram* do *FactSage* com o intuito de mostrar a janela líquida de escória presente à temperatura de 1420 °C, em que se inicia a precipitação dos sulfetos de manganês mostrada na figura 121. Não foram colocadas as fases formadas, pois não foram coletadas amostras dos óxidos no distribuidor e realizada análises quantitativas de suas respectivas composições químicas, somente as qualitativas via EDS.

Figura 124 - Diagrama ternário do sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  a  $T=1420$  °C, 1 atm.



A janela líquida está bem reduzida, devido à solidificação avançada do ferro. Assim, fica demonstrado que a maioria dos sulfetos de manganês precipita durante o final da solidificação, como já foi mostrado no subitem 3.3.3 por Peng-ju Chen *et al.* (2017), o qual, os mecanismos cinéticos e de microsegregação se tornam mais importantes para formação dos sulfetos de manganês. Isto ficou evidente nas micrografias apresentadas nas figuras 99, 103 e 107 em que se pode visualizar um aumento no número de MnS. Assim, figura 124

reforça os resultados apresentados nas micrografias citadas, pois pelo fato do material estar praticamente solidificado, existirão poucos óxidos disponíveis para nucleação de MnS. Apesar do ternário não mostrar as fases dos óxidos presentes, como foi dito, as análises por MEV encontraram poucos sulfetos de manganês precipitados sobre óxidos, dado ao alto teor de enxofre do aço estudado, favorecendo a formação pura de MnS como mostrou a figura 72.

## 6 CONCLUSÕES

O presente trabalho propôs o estudo das inclusões de MnS na sua morfologia, tamanho e distribuição, além de, aprofundar o conhecimento do mecanismo de precipitação sobre óxidos em aço resulfurado SAE 1141 acalmado ao alumínio. De acordo com os resultados encontrados pela análise por MEV, a forma dos sulfetos podem variar de acordo com o teor de enxofre, o espaçamento interdendrítico e a taxa de resfriamento. Isto foi visto pela presença de sulfetos do tipo III (angular) e irregular na região de meio raio do tarugo e sulfetos do tipo II (eutético) e irregular eutético na região do núcleo das amostras analisadas. Outras morfologias de inclusões não foram detectadas no aço analisado, como sulfetos precipitados sobre óxidos CMA. Neste caso, provavelmente pelo baixo teor de Mg no aço estudado e também pelo não uso de tratamento de Ca, já que, este foi demonstrado como um supressor de MnS. Portanto, a morfologia das inclusões observadas no MEV estão de acordo com as apresentadas na revisão da literatura deste estudo.

A distribuição de sulfetos, ao longo das micrografias processadas pelo aplicativo computacional Image J, demonstrou que o número de inclusões aumentou em direção ao núcleo, diminuindo o tamanho médio do diâmetro. Algumas inclusões tornaram-se mais alongadas no núcleo, comprovado pela redução da circularidade destas. O aumento do número de sulfetos e redução do tamanho da inclusão está de acordo com a revisão da literatura e foi demonstrado em três das quatro corridas analisadas, porém, requer uma maior amostragem para fins de representatividade estatística. Ainda existe, de acordo com a literatura, um aumento da microsegregação no núcleo que ajuda na formação de sulfetos do tipo II (eutético) e irregular eutético, embora tenha sido constatado que o número de sulfetos do tipo III (angular) e irregular tenha variado pouco nas diferentes regiões por análises de imagens.

Quanto à presença de óxidos sendo utilizados como sítios de nucleação de inclusões de sulfetos, os resultados obtidos neste trabalho condizem com os esperados, pois se verifica a correlação com a literatura. Como foi visto, alguns sulfetos estavam associados a inclusões do

tipo III (angular). Pelas análises produzidas, foi observado através da composição química via EDS que óxidos compostos de alumínio, cálcio e silício serviram como nucleantes de sulfetos de manganês.

O estudo termodinâmico por software FactSage 7.1 mostrou que cerca de 70% dos sulfetos de manganês precipitam com temperaturas inferiores a 1300 °C ao final da solidificação, apesar de, estas inclusões começarem a ser formadas no banho metálico e ter sua transição de fase calculada por volta de 1420 °C. Além disso, o aumento do teor de enxofre contribui para uma maior formação de MnS, entre 0,23 a 0,27 (g/100 g de aço). Outro ponto importante é que esta faixa de quantidade formada de MnS está concordando com morfologia tipo III, mais encontrada nas análises por MEV. Foi verificado que o cálcio não teve papel importante na redução da formação de sulfetos de manganês, devido ao baixo teor encontrado no aço estudado.

Sendo assim, este trabalho alcançou os objetivos de fazer uma revisão da literatura, estendendo o estudo do comportamento dos sulfetos de manganês em outros aços, além do entender o mecanismo de precipitação destes sobre óxidos, sempre abordando os temas de morfologia, tamanho e distribuição daqueles. Verificou-se que os resultados encontrados nas análises de MEV da morfologia, distribuição de tamanhos e composição química por EDS concordaram com o que foi apresentado na revisão da literatura. Além disso, as simulações computacionais termodinâmicas concordaram com a literatura revisada ao longo do trabalho.

## 7 PROPOSTAS PARA CONTINUAÇÃO DO TRABALHO

Como foi visto ao longo deste trabalho, a formação, tamanho, morfologia e distribuição dos sulfetos de manganês, assim como, sua precipitação sobre óxidos é dependente de fatores como teor de enxofre, taxa de resfriamento, elementos de liga, processo de desoxidação, entre outros. Estes ainda podem ser revisados e estudados. Para que se possam entender os diversos os fenômenos que envolvem estas inclusões e como este entendimento interfere no processo, são colocadas algumas sugestões para a continuação deste trabalho em ordem de importância:

- 1) Avaliar em escala laboratorial o uso de óxidos para dispersão e redução de tamanhos dos sulfetos de manganês;
- 2) Avaliar a evolução química das inclusões associado à simulação termodinâmica com parâmetros usados em escala industrial;
- 3) Estudar o mecanismo de formação dos MnS inclusões em fase líquida;
- 4) Estudar técnicas de melhorias do processo, a fim de reduzir o alinhamento dos sulfetos de manganês na laminação a quente;
- 5) Analisar as morfologias e dispersão dos MnS que aumente a resistência mecânica de aços baixa liga;
- 6) Fazer uma interpretação dos resultados da análise de inclusões usando ferramentas de análise estatística para um número maior de corridas;
- 7) Fazer uma análise tridimensional da morfologia das inclusões de sulfetos de manganês;

## 8 REFERÊNCIAS

C. W. BALE, *et al.* *FactSage* thermochemical software and databases, 2010 – 2016. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 54, p. 35-53, 2016.

C.E. SIMS. The nonmetallic constituents of steel. **Trans. AIME**. p. 215:367, 1959.

CARLO MAPELLI, Walter Nicodemi, Maurizio Vendani and Alessio Zoppi. Control of inclusion in a resulphurised steel. **Steel research. Int.** v.71, p. 161- 168, 2001.

CHEN YIN-LI, Wang Yan, Zhao Ai-min. Precipitation of AlN and MnS in Low Carbon Aluminium-Killed Steel. **Jornal of Iron and Steel Research**. v. 19(4), p. 51-56, 2012.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7 ed Editora da Associação Brasileira de Metalurgia. p. 289-296, 1996

COLPAERT, H. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**. 3ed. Editora da Universidade de São Paulo. p. 44-45, 1974.

DIEDERICHS AND BLECK. Modelling of Manganese Sulfide Formation during Solidification, Part1. **Steel Research Int.** v. 77, p. 202-209, 2006.

EVANGELISTA LUIZ, N. **Machinability of low carbon free-machining leaded steel ABNT 12L14 with different levels of residual elements (chromium, nickel and cooper)**. 2007. 191f. PhD. Thesis, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

IMAGUMBAI E TAKEDA. Influence of Calcium-treatment on Sulfide and Oxide Inclusions in Continuous-cast Slab of Clean Steel. **ISIJ International**. v. 34, p. 574-583, 1994.

IMAGUMBAI. Behavior of Manganese Sulfide in Aluminum-killed Steel Solidified Unidirectionally in Steady State. **ISIJ International**. v. 34, p. 896-905, 1994.

IMAGEJ. Site do Image J utilizado para análise de imagens: <https://imagej.nih.gov/ij/>

ITO, Masumitsu and Natsubara. Formation of Manganese Sulfide in Steel. **ISIJ International**. v. 21, p. 477-484, 1981.

KEN-ICHI YAMAMOTO, Hideaki Yamamura, and Yoshihiro Suwa. Behavior of Non-metallic Inclusions in Steel during Hot Deformation and the Effects of Deformed Inclusions on Local Ductility. **ISIJ International**. v.51, p. 1987-1994, 2011.

KIESSLING, Roland et. al; **Non-Metallic Inclusions in Steel**, Parts I-IV. 2. ed. London: The Institute of Material. 1978.

KIESSLING, Roland et. al; **Non-Metallic Inclusions in Steel**, Parts V. London: The Institute of Material. 1989.

MARCON, L. **Estudo de Inclusões Não-metálicas em Aço de Construção**. Trabalho de Diplomação. DEMET / UFRGS p. 36-42, 2005.

MENG-LONG LI, Fu-wing Wang, Chang-rong, Zhan-bing Yang, Qing-yong Meng e Su-Fen Tao. **Inter. J. Mine. Metal. Mater.** v. 22, p. 589-596, 2015.

MULLER, A. **Solidificação e Análise Térmica dos Materiais**. 1 ed. Editora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. p. 124-130, 2002.

OIKAWA, Ohtani Ishida and Nishizawa. The Control of Morphology of MnS Inclusions in Steel during Solidification. **ISIJ International**. v. 35, p. 402-408, 1995.

PENG-JU CHEN, Cheng-yi Zhu, Guang-qiang Li, Ya-wen Dong and Zhi-cheng Zhang. Effect of Sulphur Concentration on Precipitation Behaviors of MnS-containing Inclusions in GCr15 Bearing Steels after LF Refining. **ISIJ International**. v. 57, p. 1019-1028, 2017.

PIMENTEL, M. F. **Influência da composição química e da microestrutura na usinabilidade do aço de corte fácil com adição de chumbo (SAE 12L14)**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista. São Paulo. Brasil. 2006.

SCOPUS. Base de dados da Elsevier. Disponível em: <<https://www.scopus.com/home.uri>>. Acesso em: 3 de Dezembro de 2018.

SEN LUO, Bingyu Wang, Zhaohui Wang, Dongbin Jiang, Weiling Wang and Miaoyong Zhu. Morphology of Solidification Structure and MnS Inclusion in High Carbon Steel Continuously Cast Bloom. **ISIJ International**.v. 57, p. 2000-2009, 2017.

WAGNER VIANA BIELEFELDT AND ANTÔNIO CEZAR FARIA VILELA. Study of Inclusions in High Sulfur, Al-Killed Ca-Treated Steel via Experiments and Thermodynamic Calculations. **Steel research**. v. int. 86, p. 375-385, 2015.

WAGNER VIANA BIELEFELDT e ANTÔNIO CEZAR FARIA VILELA. Thermodynamics analysis of the inclusions formation in steels for the automotive industry. In: COMPUTER COUPLING OF PHASE DIAGRAMS AND THERMOCHEMISTRY, XL., 2011. Rio de Janeiro, Brasil.

WAKOH, SAWAI AND MIZOGUCHI. Effect of S on MnS precipitation on Steel with Oxide Nuclei. **ISIJ International**. v. 36, p. 1014-1021, 1996.

X.F. ZHANG, W.J. Lu and R.S. Qin. Removal of MnS inclusions in molten steel using electropulsing. **Scripta Materialia**. v. 69, p. 453-456, 2013.

XIAOJING SHAO, Xinhua Wang, Min Jiang, Wanjun Wang and Fuxiang Huang. Effect of Heat Treatment Conditions on Shape Control of Large-sized Elongated MnS Inclusions in Resulfurized Free-cutting. **Steels. ISIJ International**. v. 51, p. 1995-2001, 2011.

XUEWEI ZHANG, Lifeng Zhang, Wen Yang, and Yuanchi Dong. Characterization of MnS Particles in Heavy Rail Steels Using Different Methods. **Steel research**. v. 88, p. 01-16, 2017.

Y. HU, W. Q. Chen, H. B. Han and R. J. Bai. Influence of calcium treatment on cleanness and fatigue life of 60Si2MnA spring steel. **Ironmaking and Steelmaking**. v. 44, p. 28-36, 2017.

YING REN, Lifeng Zhang, Shusen Li, Wen Yang, Yi Wang. Formation Mechanism of CaO-CaS Inclusions in Pipeline Steels. **AISTech Proceedings**. p. 1607-1617, 2014.

YU HAO, Kang Yong-lin, Zhao Zheng-zhi', Sun Hao. Morphology and Precipitation Kinetics of MnS in Low-Carbon Steel During Thin Slab Continuous Casting Process. **Jornal of Iron and Steel Reseach**, v. 13(5), p. 30-36, 2006.